Polarisierte Absorptionsspektren von Re(IV)-Hexahalogen-Komplexen in trigonalen Wirtskristallen bei tiefen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

NORBERT SCHOENEN

aus Essen

Düsseldorf ~~1983~~ 1983

UTAH
LIBRARY
SYSTEM

Polarisierte Absorptionsspektren von Re(IV)-Hexahalogen-Komplexen in trigonalen Wirtskristallen bei tiefen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

NORBERT SCHOENEN

aus Essen

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Korreferent: Prof. Dr. A. Otto

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 2. 1984

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-H. Schmidtke.

Herrn Professor Dr. H.-H. Schmidtke danke ich für seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. T. Schönherr und Frau H. Niegeloh gilt mein Dank für ihre Hilfe bei der Probenpräparation. Herrn R. Linder und Herrn H. Dorn danke ich für die technische Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren. Frau K. Schuck möchte ich meinen Dank für die Anfertigung der Zeichnungen aussprechen.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Chemie sei hiermit für die gute Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theorie	
2.1.	Das Elektronensystem	
2.1.1.	Allgemeines zur Ligandenfeldtheorie	3
2.1.2.	Systeme von drei d-Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld	5
2.1.3.	Trigonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes	7
2.1.4.	Matrixelemente für ein d^3-System im trigonal verzerrten Ligandenfeld	17
2.1.5.	Numerische Rechnungen	19
2.1.6.	Übergangsmatrixelemente	21
2.1.7.	Auswahlregeln	22
2.2.	Kristallstrukturen	
2.2.1.	Allgemeines zur trigonal verzerrten K_2PtCl_6-Struktur	25
2.2.2.	$(CH_3NH_3)_2SnX_6$ (X = Cl, Br)	26
2.2.3.	$(NH_4)_2SnF_6$	27
2.2.4.	K_2ReF_6	28
2.3.	Schwingungen	
2.3.1.	Die Schwingungen des freien MX_6^{2-}-Moleküls	29
2.3.2.	Die Schwingungen des freien NH_4^+-Moleküls	30
2.3.3.	Die Schwingungen des freien $(CH_3NH_3)^+$-Moleküls	30
2.3.4.	Faktorgruppenanalyse von $(NH_4)_2SnF_6$	31
2.3.5.	Faktorgruppenanalyse von $(MA)_2SnCl_6$	33
2.3.6.	Schwingungsübergänge	34
2.4.	Vibronische Übergänge	37
2.4.1.	Durch Gitterschwingungen induzierte Übergänge	40

		Seite
3.	Experimenteller Teil	
3.1.	Darstellung der Verbindungen	42
3.2.	Kristallzucht	
3.2.1.	Allgemeines zur Kristallzucht aus Lösungen	45
3.2.2.	Die Zucht der dotierten Kristalle	47
3.2.3.	Bestimmung der Konzentration der dotierten Komplexe in den Wirtskristallen	50
3.3.	Die Aufnahme der polarisierten Absorptionsspektren	
3.3.1.	Ausrichtung der Kristalle	51
3.3.2.	Aufnahme der Spektren im sichtbaren Spektralbereich	51
3.3.3.	Aufnahme der Spektren im Nahen Infrarot	55
3.3.4.	Die Kühlung der Kristallproben	58
3.4.	Infrarotabsorption	61
4.	Ergebnisse und Diskussion	
4.1.	$(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$	62
4.1.1.	Schwingungsspektren	62
4.1.2.	Vibronische Spektren bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs	65
4.1.3.	Vibronische Spektren bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs	75
4.2.	$(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ und $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$	
4.2.1.	Schwingungsspektren	79
4.2.2.	Vibronische Spektren von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$	82
4.2.3.	Vibronische Spektren von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$	88
4.3.	$(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$ und $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$	
4.3.1.	Schwingungsspektren	103
4.3.2.	Vibronische Spektren von $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$	105
4.3.3.	Vibronische Spektren von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$	109
5.	Ligandenfeldrechnungen	
5.1.	Bestimmung der Ligandenfeldparameter	122
5.2.	Diskussion der trigonalen Ligandenfeldparameter	126

Seite

6. Zusammenfassung 129

Anhang 1: Matrixelemente eines Systems von drei d-Elektronen im trigonalen Ligandenfeld mit Spinbahnkopplung

1. Reduzierte Matrixelemente des trigonalen Ligandenfeldes 132
2. Matrixelemente 132

Anhang 2: Untersuchung der Kristalle mit dem Polarisationsmikroskop

1. Allgemeines 146
2. Das Polarisationsmikroskop 148
3. Untersuchung von optisch einachsigen Kristallen mit dem Orthoskop 150
4. Untersuchung von optisch einachsigen Kristallen mit dem Konoskop 152

Literaturverzeichnis 155

1. Einleitung

Optische Absorptions- und Emissionsspektren der d-Übergangsmetallkomplexe liefern Angaben über die Strukturen, die Bindungsverhältnisse, die Schwingungsstrukturen und eventuell auch über die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Diese Aussagen werden durch die Ligandenfeldtheorie ermöglicht, welche die beobachteten Banden als Übergänge innerhalb der teilweise besetzten d-Schale des Zentralions interpretiert.

Die Auflösung der Spektren wird durch Dotierung der Komplexe in geeignete Wirtskristalle und Kühlung verbessert. So beobachtet man für den in nichtkubische Wirtskristalle dotierten oktaedrischen 5d-Übergangsmetallkomplex Hexahalogenorhenat eine Aufspaltung des spinentarteten elektronischen Grundzustands $\Gamma_8(^4A_{2g})$, hervorgerufen durch die Verzerrung des Komplexes[1-3]. Die Symmetrien der Zustände und die Stärke der Verzerrung sind jedoch nicht bekannt. Eine Aufspaltung des angeregten, ebenfalls vierfach entarteten Zustands $\Gamma_8(^2T_{2g})$ wird nicht beobachtet[1,3], obgleich dieser im Gegensatz zum Grundzustand bahnentartet ist. Absorptionsspektren des trigonalen Kristalls Caesiumhexafluororhenat zeigen für den Grundzustand sogar eine stärkere Aufspaltung als für die vier niedrigsten angeregten Zustände Γ_8 des verzerrten Rheniumkomplexes[4]. Unvollständige Ligandenfeldrechnungen konnten dieses Ergebnis nicht erklären[4].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung von Art und Stärke der Verzerrung aus polarisierten Tieftemperaturspektren von Hexahalogenorhenat in trigonalen Wirtskristallen. Die Symmetrie der aufgespaltenen elektronischen Zustände erhält man mit Hilfe von Auswahlregeln für polarisierte Übergänge aus den spektroskopischen Daten. Ein Vergleich der gemessenen elektronischen Energien und Aufspaltungen mit berechneten Werten liefert die Modellparameter, woraus Art und Stärke der trigonalen Verzerrung bestimmt werden können.

Für die Zuordnung der ausgeprägten Schwingungsfeinstruktur der elektronischen Übergänge ist die Aufnahme von Infrarotspektren der Komplexe und Wirtskristalle nötig, soweit sie nicht in der Literatur bereits bekannt sind. Zum Vergleich mit den vibronischen Spektren erweist sich die Untersuchung des nichtentarteten Übergangs $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $OsCl_6^{2-}$ und $OsBr_6^{2-}$, dotiert in die gleichen Wirtskristalle, als sinnvoll, da diese Zustände auch bei Symmetrieerniedrigung nicht aufspalten und die Osmiumkomplexe eine ähnliche Schwingungsstruktur wie die entsprechenden Rheniumkomplexe aufweisen[5-8].

Zur Berechnung der Übergangsenergien sind die bisher nicht vollständig bekannten Starkfeld-Störungsmatrizen für ein System von drei d-Elektronen im trigonalen Ligandenfeld unter Berücksichtigung der Spinbahnkopplung aufzustellen.

2. Theorie

2.1. Das Elektronensystem

2.1.1. Allgemeines zur Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie erklärt die optischen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen der Übergangsmetallionen mit nichtabgeschlossenen Schalen durch ein von den Liganden aufgebautes elektrostatisches Feld, das auf die Elektronen dieser Schale wirkt. In einer Störungsrechnung geht man von den atomaren Wellenfunktionen der d- oder f-Elektronen im Feld des abgeschirmten Kerns als ungestörten Funktionen und dem Ligandenfeld sowie der Elektronenwechselwirkung als Störung aus. Die auftretenden Integrale über die Radialanteile von Wellenfunktionen und Potentialen werden parametrisiert. Zu den aus der Atomphysik bekannten Parametern der Elektronenwechselwirkung treten hier noch Parameter für das Ligandenfeld hinzu.

Der Parameter Dq beschreibt die Aufspaltung der Energie der d-Orbitale unter der Wirkung eines kubischen Ligandenfeldes. Für ein festgehaltenes Zentralion können die Liganden nach steigenden Dq-Werten geordnet werden. Diese Ordnung ist unabhängig vom Zentralion[9], zum Beispiel:

$$J^- < Br^- < Cl^- < F^- \qquad (1)$$

Eine solche Reihenfolge heißt spektrochemische Serie der Liganden.

Für Zentralionen mit hohen Ordnungszahlen, insbesondere für die 5d-Elemente, muß die Spinbahnkopplung berücksichtigt werden. Der Spinbahnkopplungsoperator hängt vom elektrostatischen Feld ab, in dem die Elektronen sich bewegen. Daher sollte der Operator auch vom Ligandenfeld abhängen. Das Feld des Kerns trägt jedoch fast ausschließlich zur Spinbahnkopplung bei, so daß der kugelsymmetrische Kopplungsoperator des freien Zentralions eine gute Näherung darstellt[10]. Die Spinbahnkopplungskonstante ζ geht als weiterer Parameter in die Theorie ein.

Die Spektren der Koordinationsverbindungen liefern für die Parameter der Elektronenwechselwirkung kleinere Werte als die Spektren der freien Ionen. Dieser sogenannte nephelauxetische Effekt entsteht zum einen durch Einmischung von Ligandenorbitalen in die d-Orbitale des Zentralions und zum anderen durch die Erniedrigung der effektiven Ladung des Zentralions aufgrund einer Ladungsübertragung von den Liganden auf das Zentralion. Bei d-Elektronensystemen wird der Effekt üblicherweise durch das Verhältnis

$$\beta = \frac{B(\text{Komplex-Ion})}{B(\text{freies Ion})} \qquad (2)$$

beschrieben. B ist einer der Racah-Parameter der Elektronenwechselwirkung von d-Elektronen. Ordnet man die Komplexe bei festgehaltenem Zentralion nach fallenden Werten von β, zum Beispiel[9]

$$F^- > Cl^- > Br^- > J^- \qquad (3)$$

so erhält man stets die gleiche Reihenfolge, unabhängig vom Zentralion (nephelauxetische Serie der Liganden).

2.1.2. Systeme von drei d-Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld

Die Energien und Wellenfunktionen eines d^n-Systems im oktaedrischen Ligandenfeld werden in einer Störungsrechnung für entartete Zustände bestimmt, wobei zwei Sätze von ungestörten Wellenfunktionen verwendet werden können:

1) Ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, deren Radialintegrale durch die Parameter B und C beschrieben werden, groß gegen die Wechselwirkung mit den Liganden, so ist es zweckmäßig, von den Wellenfunktionen des freien Ions auszugehen ("Methode des schwachen Feldes").
2) Wenn, wie bei ReX_6^{2-}, das Ligandenfeld stärker als die Elektronenwechselwirkung ist, sollten andere Wellenfunktionen gewählt werden. Aus den drei t_{2g}- und zwei e_g-Orbitalen, in welche die fünf d-Orbitale in oktaedrischen Ligandenfeldern aufspalten, werden für jede Elektronenkonfiguration $t_{2g}^i e_g^{n-i}$ symmetrieadaptierte Mehrelektronenwellenfunktionen gebildet, welche nun den Satz der ungestörten Funktionen bilden ("Methode des starken Feldes"). In der vorliegenden Arbeit wurde mit diesem Satz gerechnet.

Die Ergebnisse der Stark- und der Schwachfeldmethode unterscheiden sich, wenn die Nichtdiagonalelemente zwischen Zuständen unterschiedlicher Starkfeldkonfiguration bzw. zwischen unterschiedlichen Zuständen des freien Ions in den Störmatrizen vernachlässigt werden. Wird jedoch mit allen Matrixelementen gerechnet, so führen beide Methoden zu den gleichen Energien und Wellenfunktionen ("Vollständige Ligandenfeldrechnung").

Die Starkfeldmethode liefert für die t_{2g}^3-Konfiguration bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung die folgenden Multiplettenergien, wenn die Wechselwirkung mit anderen Konfigurationen vernachlässigt wird:

$$\begin{aligned} {}^4A_{2g}&: \quad 0 \\ {}^2E_g &: \; 3(3B+C) \\ {}^2T_{1g}&: \; 3(3B+C) \\ {}^2T_{2g}&: \; 5(3B+C) \end{aligned} \tag{4}$$

Die Energien sind nach den irreduziblen Darstellungen der kubischen Punktgruppe O_h bezeichnet und auf den Grundzustand ${}^4A_{2g}$ als Energienullpunkt bezogen.

Die Spinbahnkopplung führt zur Verschiebung und Aufspaltung der Energien. Eine Störungsrechnung mit den Starkfeldwellenfunktionen der t_{2g}^3-Konfiguration als ungestörten Funktionen und der Spinbahnkopplung als Störung führt in zweiter Ordnung auf die Energien (Abb. 1):

$$\begin{aligned} \Gamma_8({}^4A_{2g}) &: \; -\frac{\zeta^2}{5(3B+C)} \\ \Gamma_8^a({}^2E_g, {}^2T_{1g}) &: \; 3(3B+C) - \frac{5\zeta^2}{8(3B+C)} \\ \Gamma_8^b({}^2E_g, {}^2T_{1g}) &: \; 3(3B+C) \\ \Gamma_6({}^2T_{1g}) &: \; 3(3B+C) \\ \Gamma_7({}^2T_{2g}) &: \; 5(3B+C) \\ \Gamma_8({}^2T_{2g}) &: \; 5(3B+C) + \frac{33\zeta^2}{40(3B+C)} \end{aligned} \tag{5}$$

Die Zustände sind in der Betheschen Nomenklatur nach den mehrdeutigen irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe O_h^*

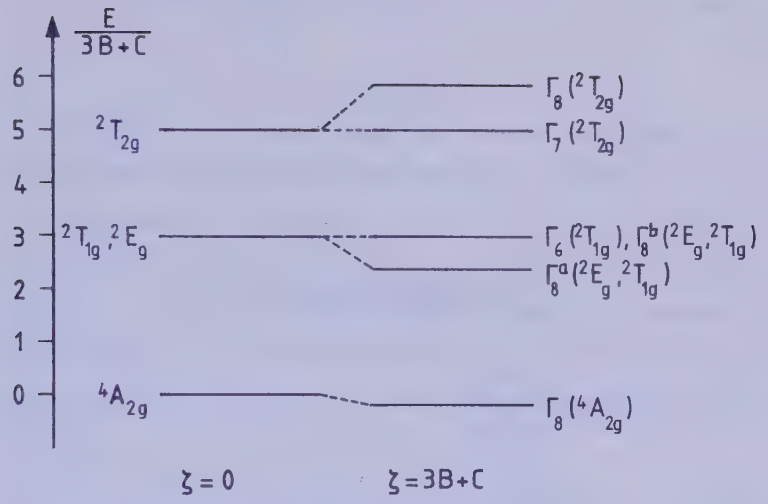

Abb. 1: Termschema der t_{2g}^3-Konfiguration ohne Konfigurationswechselwirkung, mit ζ = 3B+C. Diese Beziehung gilt näherungsweise für die untersuchten Re^{4+}-Komplexe.

bezeichnet. Die eingeklammerten Multipletts sind die Termsymbole der Zustände in nullter Ordnung Störungsrechnung. Nach Einschalten der Spinbahnkopplung mischen die Zustände ^2E_g und $^2T_{1g}$ sehr stark miteinander, daher wurden die gestörten Zustände mit $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ bezeichnet.

2.1.3. Trigonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes

In dieser Arbeit werden oktaedrische Koordinationsverbindungen untersucht, welche geringfügig trigonal verzerrt sind. Das Ziel dieses Abschnitts ist es, eine Beziehung zwischen der

trigonalen Verzerrung und den Ligandenfeldparametern abzuleiten.

Ein oktaedrisches Molekül MX_6 wird durch Dehnung oder Stauchung entlang seiner dreizähligen Achse trigonal verzerrt.

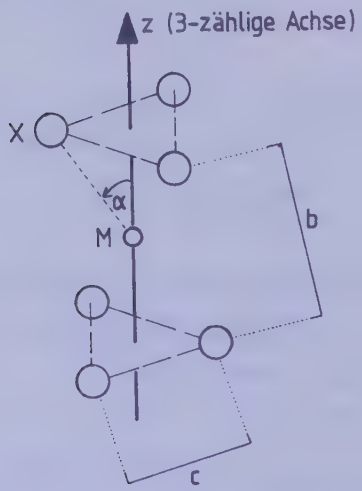

Abb. 2: Trigonale Verzerrung eines Moleküls MX_6

Diese Verzerrung kann durch den Winkel α zwischen der dreizähligen Achse und dem Metall-Ligand-Bindungsvektor oder durch das Abstandsverhältnis b/c der Liganden untereinander beschrieben werden. Durch einfache geometrische Überlegungen lassen sich beide Größen verknüpfen:

$$\frac{b^2}{c^2} = \frac{4}{3\ \sin^2\alpha} - 1$$

$$\sin^2\alpha = \frac{4}{3(1+b^2/c^2)} \qquad (6)$$

Eine Dehnung entspricht einem kleineren Winkel α und einem Atomabstandsverhältnis b/c größer eins; bei größeren Winkeln α und b/c kleiner eins liegt eine Stauchung vor. Der Polarwinkel α eignet sich besonders gut zur Berechnung von Matrixelementen im Kugelkoordinatensystem, aber das Verhältnis der Atomabstände ist nützlicher beim Vergleich mit Kristallstrukturdaten.

Die elektrostatische potentielle Energie eines Elektrons mit den Koordinaten (r,ϑ,φ) im Feld von sechs Punktladungen $-Ze$, die sich im Abstand R vom Zentralion M bei den Koordinaten Θ_i, Φ_i befinden, läßt sich für $r < R$ nach den Kugelflächenfunktionen $Y_{km}(\vartheta,\varphi)$ entwickeln[11]:

$$V(r,\vartheta,\varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} \sum_{m=-k}^{k} r^k\ q_{km}\ Y_{km}(\vartheta,\varphi) \quad \text{mit} \qquad (7)$$

$$q_{km} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \sum_{i=1}^{6} Y^*_{km}(\Theta_i,\Phi_i)$$

Da die Parität der Kugelflächenfunktionen $(-1)^k$ und die des Potentials gerade ist, sind die Größen q_{km} nur für $k = 0,2,4,\ldots$ ungleich Null. Ferner folgt aus der dreizähligen Symmetrie des Potentials, daß nur für $m = 0,3,6,\ldots$ q_{km} ungleich Null ist.

Einsetzen der Koordinaten

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \alpha; \quad \Theta_4 = \Theta_5 = \Theta_6 = 180°-\alpha;$$

$$\Phi_1 = 0; \quad \Phi_2 = 120°; \quad \Phi_3 = -120°; \quad \Phi_4 = 180°; \qquad (8)$$

$$\Phi_5 = 60°; \quad \Phi_6 = -60°$$

in Gl.(7) führt auf

$$V(r,\vartheta,\varphi) = 6\,\frac{Ze^2}{R} + 6\,\sqrt{\pi/5}\,\frac{Ze^2}{R^3}\,r^2\,(3\cos^2\alpha - 1)\,Y_{20}(\vartheta,\varphi) +$$

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\frac{Ze^2}{R^5}\,r^4\,(35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3)\,Y_{40}(\vartheta,\varphi) - \qquad (9)$$

$$\sqrt{35\pi}\,\frac{Ze^2}{R^5}\,r^4\,\cos\alpha\,\sin^3\alpha\,[Y_{43}(\vartheta,\varphi) - Y_{4-3}(\vartheta,\varphi)] + \ldots$$

Im Oktaeder-Fall gilt $\cos^2\alpha_c = \frac{1}{3}$ und das Potential ist

$$V_c(r,\vartheta,\varphi) = 6\,\frac{Ze^2}{R} - \frac{14}{9}\,\sqrt{\pi}\,\frac{Ze^2}{R^5}\,r^4\,Y_{40}(\vartheta,\varphi) -$$

$$\frac{2\sqrt{70\pi}}{9}\,\frac{Ze^2}{R^5}\,r^4\,[Y_{43}(\vartheta,\varphi) - Y_{4-3}(\vartheta,\varphi)] + \ldots \qquad (10)$$

Der erste Summand des Potentials in Gl.(9) liefert einen konstanten Beitrag zur Energie. Da aus den Spektren nur Energiedifferenzen zugänglich sind und diese durch einen für alle Zustände konstanten Energiebeitrag nicht verändert werden, kann man das konstante Glied des Potentials im weiteren außer Betracht lassen.

Die üblichen Starkfeldbasisfunktionen beziehen sich auf ein kartesisches Koordinatensystem mit dem Zentralion M im

Ursprung, in dem die Koordinatenachsen die vierzähligen Drehachsen des Oktaeders sind. Dem Problem des trigonal verzerrten Oktaederfeldes angemessener ist ein Koordinatensystem, in dem die z-Achse die dreizählige Drehachse ist. Die darauf bezogenen trigonalen Basisfunktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Trigonaler Basissatz von Starkfeld-Orbitalen[11]

Irreduzible Darstellung O_h	Irreduzible Darstellung D_{3d}	Komponente	Atomorbital des Zentralions M
e_g	e_g	u_+	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\left[Y_{2-2}(\vartheta,\varphi) - \sqrt{2}\, Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right] R_{nd}(r)$
		u_-	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left[Y_{22}(\vartheta,\varphi) + \sqrt{2}\, Y_{2-1}(\vartheta,\varphi)\right] R_{nd}(r)$
t_{2g}	e_g	x_+	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\sqrt{2}\, Y_{2-2}(\vartheta,\varphi) + Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right] R_{nd}(r)$
		x_-	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\sqrt{2}\, Y_{22}(\vartheta,\varphi) - Y_{2-1}(\vartheta,\varphi)\right] R_{nd}(r)$
	a_{1g}	x_0	$Y_{20}(\vartheta,\varphi)\, R_{nd}(r)$

$R_{nd}(r)$ ist der normierte Radialteil des Orbitals.

Die Parameter K und K' des trigonalen Anteils $V_{trig} = V - V_c$ des Ligandenfeldes V sind definiert als[11]

$$K = \langle x_+ | V_{trig} | x_+ \rangle \qquad (11)$$

$$K' = -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle x_+ | V_{trig} | u_+ \rangle \qquad (12)$$

Um eine Beziehung zwischen den Parametern K und K' und dem Winkel α herzuleiten, müssen die Matrixelemente in Gl.(11) und Gl.(12) explizit berechnet werden. Die Integrale über die Radialanteile werden bezeichnet mit

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^k \, |R_{nd}(r)|^2 \, r^2 \, dr \tag{13}$$

Die Integrale über die Winkelanteile werden Tabellen[11] entnommen:

$$\begin{aligned}
(Y_{2-2}, Y_{20} Y_{2-2}) &= -\tfrac{1}{7}\sqrt{5/\pi} \\
(Y_{2-2}, Y_{40} Y_{2-2}) &= (14\sqrt{\pi})^{-1} \\
(Y_{2-2}, Y_{4-3} Y_{21}) &= -\tfrac{1}{2}\sqrt{5/7\pi} \\
(Y_{21}, Y_{43} Y_{2-2}) &= \tfrac{1}{2}\sqrt{5/7\pi} \\
(Y_{21}, Y_{20} Y_{21}) &= \tfrac{1}{14}\sqrt{5/\pi} \\
(Y_{21}, Y_{40} Y_{21}) &= -2/7\sqrt{\pi}
\end{aligned} \tag{14}$$

Setzt man die Gl.(13) und (14) in die Gl.(11) und (12) ein und verwendet die übliche Definition des kubischen Feldstärkeparameters $Dq = Ze^2\langle r^4\rangle/6R^5$, so erhält man das Matrixelement $\langle x_+ | V_{trig} | x_+ \rangle$:

$$K = 4\,Dq - \frac{18}{7}\frac{\langle r^2\rangle}{\langle r^4\rangle} R^2\, Dq\,(3\cos^2\alpha - 1) - \tag{15}$$

$$\tfrac{1}{7}\,Dq\,(35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) - 10\sqrt{2}\,Dq\cos\alpha\sin^3\alpha$$

und das Matrixelement $\langle x_+ | V_{trig} | u_+ \rangle$:

$$-\sqrt{2}\,K' = -\frac{18}{7}\sqrt{2}\,\frac{\langle r^2\rangle}{\langle r^4\rangle}\,R^2\,Dq\,(3\cos^2\alpha - 1) + \frac{5}{14}\sqrt{2}\,Dq\,(35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) + 5\,Dq\cos\alpha\sin^3\alpha \qquad (16)$$

und daraus mit der Abkürzung

$$\eta = \frac{\langle r^2\rangle}{\langle r^4\rangle}\,R^2 \qquad (17)$$

$$\frac{K}{Dq} = -\frac{18}{7}\,\eta\,(3\cos^2\alpha - 1) - \frac{5}{7}\,(7\cos^4\alpha - 6\cos^2\alpha - 5) - 10\sqrt{2}\cos\alpha\sin^3\alpha \qquad (18)$$

$$\frac{K'}{Dq} = \frac{18}{7}\,\eta\,(3\cos^2\alpha - 1) - \frac{5}{14}\,(35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) - \frac{5}{\sqrt{2}}\cos\alpha\sin^3\alpha \qquad (19)$$

Mit diesen Gleichungen läßt sich der Parametersatz (α,η) auf den anderen Parametersatz $(K/Dq, K'/Dq)$ umrechnen. Nach Sugano und Peter[12] sollen die Parameter K und K' gleich sein, wenn die t_{2g}- und e_g-Orbitale aus 3d-Orbitalen gebildet werden. Diese Aussage kann jedoch wegen der unterschiedlichen Form von Gl.(18) und (19) nicht aufrechterhalten werden. Für das oktaedrische Ligandenfeld mit $\cos^2\alpha_c = \frac{1}{3}$ werden K und K' gleich Null.

Um aus den Parametern K, K' und Dq den geometrischen Winkel α zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Summe der Gl.(18) und (19) zu bilden, da diese nur vom Winkel α und nicht mehr von η abhängt:

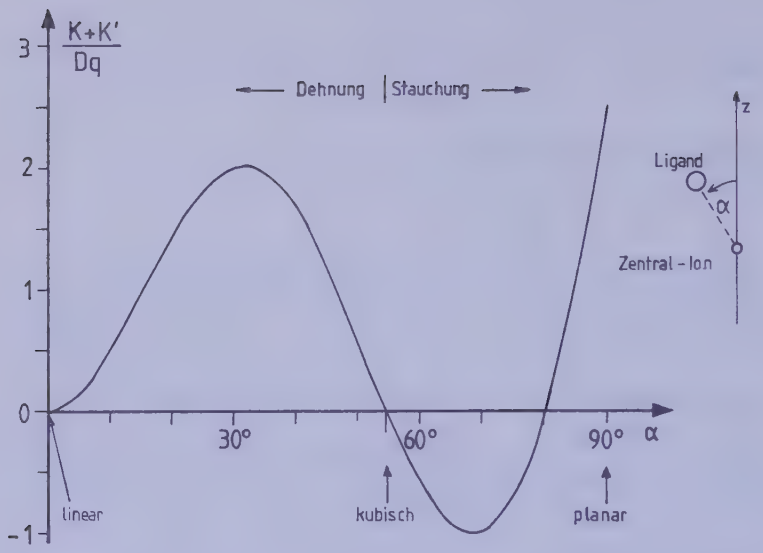

Abb. 3: Beziehung zwischen dem geometrischen Winkel α und den Ligandenfeldparametern K, K' und Dq

$$\frac{K+K'}{Dq} = -\frac{5}{2}\,(7\cos^4\alpha - 6\cos^2\alpha - 1) - \frac{25}{\sqrt{2}}\sin^3\alpha\cos\alpha \qquad (20)$$

Diese Funktion ist in Abb. 3 dargestellt. Da (K+K')/Dq keine eineindeutige Funktion des Winkels α ist, kann dieser ohne zusätzliche Annahmen nicht aus den Parametern K, K' und Dq bestimmt werden. Ist jedoch anzunehmen, daß das Ligandenfeld fast kubisch ist, so ist es zulässig, sich auf den Bereich $33° \leq \alpha \leq 67°$ zu beschränken, in dem α eindeutig berechnet werden kann.

Die rechte Seite von Gl.(20) läßt sich für kleine Abweichungen des Winkels α vom Oktaederwinkel α_c in eine Taylorreihe um α_c entwickeln:

$$\frac{K+K'}{Dq} = -\frac{10}{\sqrt{2}} (\alpha-\alpha_c) \frac{\pi}{180°} + \ldots \qquad (21)$$

mit $\alpha_c = \text{arc cos} \frac{1}{\sqrt{3}} = 54{,}74°$.

Berücksichtigt man nur den linearen Term, so ist der Fehler kleiner als 10 %, wenn $|\alpha-\alpha_c|$ kleiner als 6° bleibt.

Die von α und η abhängigen Funktionen K/Dq und K'/Dq in Gl. (18) und (19) können in der (K/Dq,K'/Dq)-Ebene als Kurven dargestellt werden, auf denen entweder α oder η konstant ist (Abb. 4). Nicht alle Wertepaare (K/Dq,K'/Dq) sind möglich, da zum einen $\eta = \langle r^2\rangle R^2/\langle r^4\rangle$ notwendigerweise positiv ist und zum anderen die Summe (K+K')/Dq, welche nur von α abhängt, nach oben und unten beschränkt ist (Abb. 3). Die keinem sinnvollen Wertepaar (α,η) entsprechenden Punkte (K/Dq,K'/Dq) bilden zwei Flächen in Abb. 4, die als "verbotene Bereiche" gekennzeichnet sind. Die Linien mit konstantem Winkel α sind Geraden mit der Steigung -1, da

$$\frac{K'}{Dq} = \text{const.} - \frac{K}{Dq}$$

gilt, wenn die nur von α abhängige Funktion (K+K')/Dq konstant ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß unabhängig vom Parameter K im Winkelbereich zwischen 35° und 67° für K' > 0 eine Dehnung ($\alpha < \alpha_c$) des Oktaeders und für K' < 0 eine Stauchung vorliegt.

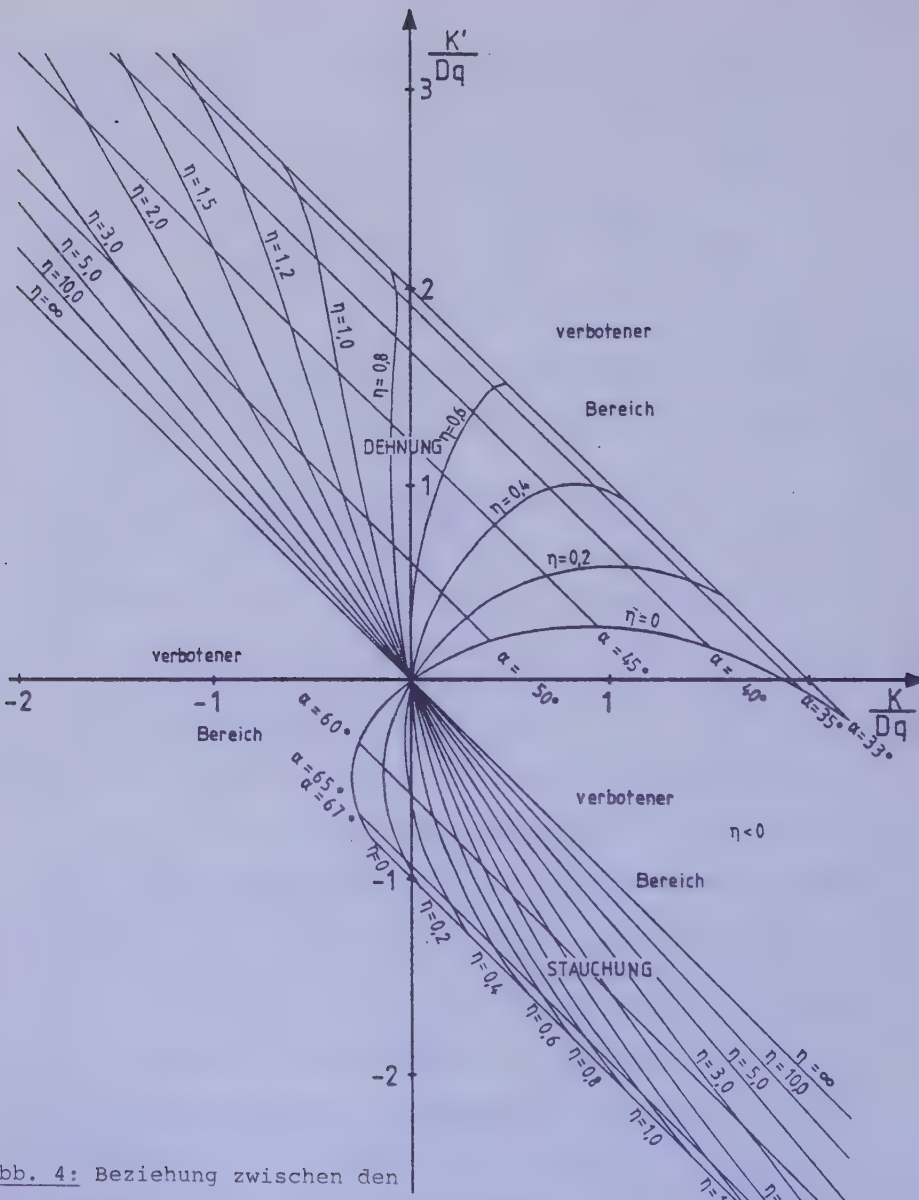

Abb. 4: Beziehung zwischen den Parametersätzen (α,η) und $(K/Dq,K'/Dq)$. Dargestellt ist der eineindeutige Bereich um den kubischen Winkel $\alpha_c = 54{,}74°$.

2.1.4. Matrixelemente für ein d^3-System im trigonal verzerrten Ligandenfeld

Die Bewegung von drei Elektronen einer äußeren d-Schale im Feld des Zentralionenrumpfes und des elektrostatischen Ligandenfeldes wird durch einen Hamilton-Operator beschrieben, der in einen ungestörten Anteil H_0 und einen Störoperator H' zerlegt wird. Im ungestörten System bewegen sich die drei d-Elektronen unabhängig voneinander im effektiven Potential des Zentralionenrumpfes. Der Operator H' enthält die Elektronenwechselwirkung, die Spinbahnkopplung und das Ligandenpotential.

Die Eigenfunktionen zu H_0 sind antisymmetrische Produkte von Einelektronenwellenfunktionen. Für das d^3-System gibt es $\binom{10}{3}$ = 120 entartete Eigenfunktionen mit der dreifachen Orbitalenergie als Eigenwert. Unter dem Einfluß des Störoperators H' spalten diese Zustände auf. Die Störenergien und die Korrekturen der Wellenfunktionen erhält man in erster Ordnung als Eigenwerte und Eigenvektoren der Störmatrix H'_{ij}. In dieser Arbeit wurden die ungestörten Wellenfunktionen aus trigonalen Starkfeldorbitalen (Tabelle 1) gebildet.

Der Operator H' hat die Symmetrie der Doppelgruppe D^*_{3d} und die Zustände können nach den zweifach entarteten irreduziblen Darstellungen $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ der Gruppe geordnet werden. Diese Bezeichnung (nach Herzberg[13]) wurde gewählt, um der Verwechslung mit den Darstellungen der Doppelgruppe O^*_h vorzubeugen, die nach Bethe bezeichnet wurden. Die zweifache sogenannte

Kramers-Entartung kann nur durch magnetische, nicht aber durch elektrische Felder aufgehoben werden.

Die Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung ändern sich nicht nach einer Transformation der üblichen Starkfeldbasis auf die trigonale Starkfeldbasis und können daher von Sugano et al[11] übernommen werden. Der kubische Anteil V_c des Ligandenfeldes V führt innerhalb der Starkfeldbasis ausschließlich auf Diagonalelemente, die nur von der Konfiguration $t_{2g}^{i} e_g^{3-i}$ abhängen.

Die Matrixelemente des Spinbahnkopplungs-Operators V_{SB} wurden mit

$$\langle \gamma S \Gamma M_S M | V_{SB} | \gamma' S' \Gamma' M_S' M' \rangle = (-1)^{M_S - M_S'} \frac{1}{\sqrt{(2S+1)(\Gamma)}} \cdot \langle \gamma S \Gamma || V(1T_1) || \gamma' S' \Gamma' \rangle \langle S M_S | S' M_S' 1 (M_S - M_S') \rangle \langle \Gamma M | \Gamma' M' T_1 (M_S' - M_S) \rangle \quad (22)$$

berechnet[11]. Dabei bezeichnet M die trigonale Komponente und (Γ) den Entartungsgrad der Darstellung Γ der Gruppe O_h; ferner ist $\langle \gamma S \Gamma || V(1T_1) || \gamma' S' \Gamma' \rangle$ das reduzierte Matrixelement, $\langle S M_S | S' M_S' 1 (M_S - M_S') \rangle$ ein Wigner-Koeffizient und $\langle \Gamma M | \Gamma' M' T_1 (M_S' - M_S) \rangle$ ein Clebsch-Gordan-Koeffizient mit trigonaler Basis. Die letzten drei Faktoren sind tabelliert[11].

Die Matrixelemente des trigonalen Ligandenpotentials V_{trig} wurden in ähnlicher Weise berechnet[11]:

$$\langle \gamma S \Gamma M_S M | V_{trig} | \gamma' S' \Gamma' M_S' M' \rangle = \delta(SS')\ \delta(M_S M_S')\ \frac{1}{\sqrt{(\Gamma)}} \cdot$$
$$\langle \Gamma M | \Gamma' M' T_2 0 \rangle\ \langle \gamma S \Gamma || V_{trig} || \gamma' S' \Gamma' \rangle \qquad (23)$$

Die reduzierten Matrixelemente für die Konfiguration t_{2g}^3 und $t_{2g}^2 e_g$ wurden von Sugano und Peter[12] in Abhängigkeit von K und K' angegeben. Die Zusammenstellung enthält jedoch Fehler (Anhang 1). Die reduzierten Matrixelemente, welche Zustände der Konfigurationen $t_{2g} e_g^2$ und e_g^3 untereinander und mit anderen Zuständen verknüpfen, wurden berechnet, indem bestimmte Matrixelemente direkt aus ihren Wellenfunktionen und die reduzierten Matrixelemente aus Gl.(23) bestimmt wurden. Die dazu erforderlichen Wellenfunktionen der Konfigurationen $t_{2g} e_g^2$ und e_g^3 wurden nach der Methode von Sugano et al[11] berechnet.

Die Wellenfunktionen wurden schließlich mit bestimmten Phasenfaktoren multipliziert, um die reellen Matrixelemente zu erhalten, die in Anhang 1 aufgeführt sind.

2.1.5. Numerische Rechnungen

Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren der Störmatrizen wurden diese mit einem Jacobi-Verfahren[14] numerisch diagonalisiert. Mit dem Computerprogramm wurden die Matrixelemente überprüft, indem einzelne Parameter gleich Null gesetzt wurden: Das Verschwinden von Parametern und damit von Wechselwirkungen erhöht nämlich die Symmetrie des Systems und führt zu höheren Entartungen der Zustände. Schon ein

falsches Matrixelement hebt die von der Symmetrie geforderten Entartungen auf. Zum Beispiel läßt ein "Ausschalten" der Elektronenwechselwirkung die Energie-Eigenwerte gegen Energien gehen, die sich als Summen von Orbitalenergien schreiben lassen; und setzt man die Ligandenfeldparameter gleich Null, so erhält man die Termenergien des freien Ions.

Ein iteratives Verfahren liefert eine Anpassung der berechneten Energien an die gemessenen und damit die Bestimmung der Parameter: Ausgehend von geschätzten Parametern (P_{j0}) und den zugehörigen berechneten Energien E_{i0} werden die Energien E_i nach den Parametern P_j entwickelt. Nur das konstante und lineare Glied werden berücksichtigt:

$$E_i = E_{i0} + \sum_j \left(\frac{\partial E_i}{\partial P_j}\right)_0 (P_j - P_{j0}) \qquad (24)$$

Damit die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum erreicht, werden ihre partiellen Ableitungen nach den Parametern gleich Null gesetzt. Die Faktoren w_i erlauben eine unterschiedliche Wichtung der Energien.

$$\frac{\partial}{\partial P_j}\left[\sum_i w_i \, (E_i - E_i^{exp})^2\right] =$$

$$\sum_i w_i\left[E_{i0} - E_i^{exp} + \sum_k \left(\frac{\partial E_i}{\partial P_k}\right)_0 (P_k - P_{k0})\right] \left(\frac{\partial E_i}{\partial P_j}\right)_0 = 0 \qquad (25)$$

Dieses lineare inhomogene Gleichungssystem für den neuen Parametersatz (P_j) wird mit dem Gaußschen Algorithmus gelöst, und man erhält die verbesserten Parameter. Das Verfahren wird

wiederholt, bis sich der Parametersatz nicht mehr signifikant ändert.

2.1.6. Übergangsmatrixelemente

Die zeitabhängige Störungsrechnung für ein atomares oder molekulares System im elektromagnetischen Strahlungsfeld liefert die Übergangsmatrixelemente für elektrische und magnetische Dipolstrahlung sowie für elektrische Quadrupolstrahlung. Zusammengefaßt lauten sie[15]:

$$D_{ag} = \langle a | \sum_j [\vec{e}\cdot\vec{r}_j + \frac{1}{2m\omega} \vec{k}\cdot\vec{e}\times(\vec{l}_j + 2\,\vec{s}_j) + \frac{i}{2} (\vec{k}\cdot\vec{r}_j)(\vec{e}\cdot\vec{r}_j)] | g \rangle \qquad (26)$$

Die Summe läuft über alle Elektronen. $\vec{e}$ ist der Einheitsvektor des elektrischen Feldes, $\vec{k}$ der Wellenvektor der Strahlung mit der Kreisfrequenz ω und $\vec{r}_j$ der Ortsvektor des Elektrons j. Das System geht aus dem Zustand $|g\rangle$ in den Zustand $|a\rangle$ über. Setzt man typische Zahlenwerte ein, so zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeit eines elektrischen Dipolübergangs etwa 10^6-fach stärker als die eines magnetischen Dipolübergangs und etwa 10^7-fach stärker als die eines elektrischen Quadrupolübergangs ist. Diese Relationen gelten für total erlaubte Übergänge.

Die Form der Übergangsmatrixelemente zeigt die Abhängigkeit der Übergänge von der Ausrichtung des molekularen Systems relativ zur Lichtwelle: Elektrische Dipolübergänge hängen

nur von der Richtung des Systems zum elektrischen Feldvektor ab, magnetische Dipolübergänge nur von der Richtung zum magnetischen Feldvektor $\vec{H} \parallel \vec{k} \times \vec{E}$. Elektrische Quadrupolübergänge sind jedoch sowohl von der Richtung des Systems zum elektrischen Vektor als auch zum Wellenvektor des Lichts abhängig.

2.1.7. Auswahlregeln

Polarisierte Spektren eines optisch einachsigen Kristalls beantworten die Frage, ob ein Übergang ein elektrischer oder ein magnetischer Dipolübergang ist[16]. Dazu wird das Spektrum auf drei verschiedene Arten aufgenommen:

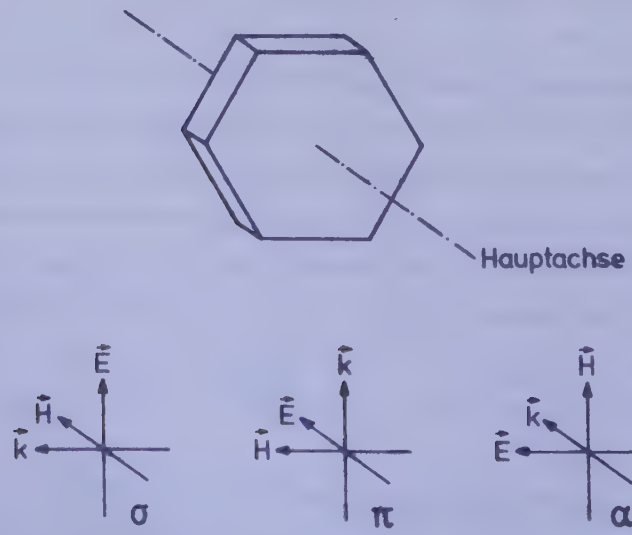

Abb. 5: Die drei polarisierten Spektren eines optisch einachsigen Kristalls

1) Der Wellenvektor $\vec{k}$ steht parallel und der elektrische sowie der magnetische Feldvektor senkrecht zur optischen Achse (α-Spektrum).
2) Der Wellenvektor und der elektrische Vektor $\vec{E}$ stehen senkrecht auf der optischen Achse, der magnetische Vektor $\vec{H}$ liegt parallel zu ihr (σ-Spektrum).
3) Der Wellenvektor und der magnetische Vektor stehen senkrecht auf der optischen Achse, der elektrische Vektor liegt parallel zu ihr (π-Spektrum).

Stimmt das σ-Spektrum mit dem α-Spektrum überein, so wird der Übergang durch den elektrischen Vektor des Lichts bewirkt, da dieser im Gegensatz zum magnetischen Vektor für beide Spektren die gleiche Ausrichtung zur optischen Achse hat; es handelt sich um einen elektrischen Dipolübergang. Entsprechend liegt bei Übereinstimmung von π- und α-Spektrum ein magnetischer Dipolübergang vor. Bei einem solchen Vergleich von Spektren sollte jedoch beachtet werden, daß dabei der Kristall für das α-Spektrum in anderer Richtung durchstrahlt wird als für die σ- und π-Spektren. Die von der unterschiedlichen Dicke und Oberflächenbeschaffenheit hervorgerufenen Intensitätsunterschiede wirken sich jedoch gleichmäßig auf das gesamte Spektrum und nicht nur auf einzelne Linien aus.

Zwischen reinen d-Funktionen sind aus Paritätsgründen nur magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge möglich. Auswahlregeln für diese Übergänge lassen sich gruppen-

theoretisch ableiten. In Tabelle 2 sind die Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge in einem System der Symmetrie D_{3d} zusammengefaßt:

Tabelle 2: Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge

Übergang	Polarisation des Lichts
$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	π, σ
$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	π
$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	π
$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$	σ

Die Übergänge sind nur möglich zwischen Multipletts mit gleichem Spinanteil. Die sogenannten spinverbotenen Übergänge treten aufgrund der Spinbahnkopplung auf, welche Multipletts mit unterschiedlichen Spins mischt.

2.2. Kristallstrukturen

2.2.1. Allgemeines zur trigonal verzerrten K_2PtCl_6-Struktur

Kaliumhexachloroplatinat (Raumgruppe Fm3m = O_h^5) kristallisiert in einer Antifluoritstruktur: Die Hexachloroplatinat-Anionen entsprechen den Calcium-Kationen und die Kalium-Kationen den Fluor-Anionen von CaF_2 (Abb. 6).

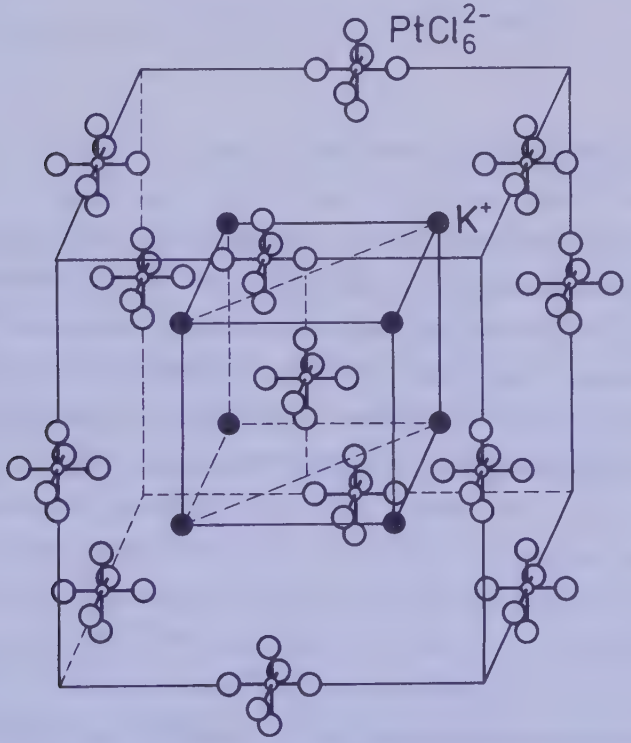

Abb. 6: Einheitszelle der K_2PtCl_6-Struktur. Die Abstände Pt-Cl innerhalb eines $PtCl_6^{2-}$-Oktaeders und die Ionenradien wurden der Übersichtlichkeit halber stark verkürzt dargestellt.

Die Platin-Ionen besetzen Gitterplätze der Symmetrie O_h; die Lagegruppe der Kalium-Ionen ist T_d und die der Chlor-Ionen C_{4v}. Alle Ionen einer Sorte sitzen auf äquivalenten Plätzen.

Eine Dehnung oder Stauchung der K_2PtCl_6-Struktur entlang der dreizähligen Achse der kubischen Einheitszelle führt zu einer trigonalen Verzerrung. Dabei ändert sich zwar die Symmetrie der besetzten Gitterplätze, aber die Äquivalenz der Ionen bleibt erhalten. Weitere Verzerrungen führen dagegen im allgemeinen zu nichtäquivalenten Gitterplätzen.

2.2.2. $(CH_3NH_3)_2SnX_6$ (X = Cl, Br)

Methylammoniumhexachlorostannat und Methylammoniumhexabromostannat kristallisieren bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $R\bar{3}m = D^5_{3d}$ und gehören der trigonalen Kristallklasse an[17,18]. Diese Struktur leitet sich aus der Kaliumhexachloroplatinat-Struktur her, indem die Platin- durch die Zinn-Ionen und die Kalium- durch die Methylammonium-Ionen ersetzt werden. Die Ausrichtung der C-N-Achsen aller Methylammonium-Kationen entlang einer dreizähligen Achse der K_2PtCl_6-Struktur bewirkt eine Erniedrigung der kubischen Kristallsymmetrie. Die Zinn-Ionen besetzen äquivalente Gitterplätze der Symmetrie D_{3d}. Abb. 7 zeigt die rhomboedrische Einheitszelle. Für die Darstellung wurde eine Wigner-Seitz-Zelle gewählt, um die Umgebung des Zinn-Ions besser zu zeigen.

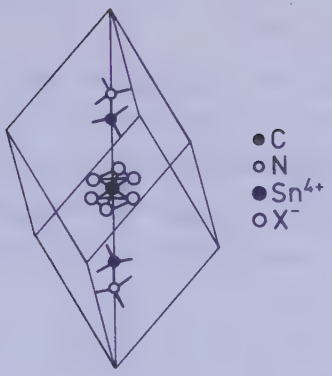

Abb. 7: Einheitszelle von $(MA)_2SnCl_6$ (MA = CH_3NH_3)

Temperaturabhängige Messungen der spezifischen Wärme[19], der kernmagnetischen Resonanz[20] und der Kernquadrupolresonanz[18] weisen auf einen Phasenübergang von $(MA)_2SnCl_6$ und $(MA)_2SnBr_6$ (MA = CH_3NH_3) bei T_c = 154,3 K bzw. T_c = 149 K hin. Die Natur dieses Phasenübergangs ist noch ungeklärt, jedoch ändert er die Struktur von $(MA)_2SnCl_6$ nicht[17]. Da $(MA)_2SnBr_6$ eine ähnliche Phasenumwandlung zu durchlaufen scheint[18], kann auch für diesen Kristall angenommen werden, daß kein struktureller Phasenübergang vorliegt.

2.2.3. $(NH_4)_2SnF_6$

Der Kristall Ammoniumhexafluorostannat gehört bei Raumtemperatur der Raumgruppe $P\bar{3}m1 = D^3_{3d}$ an[21]. Die Lagegruppe des Zinnions ist D_{3d}. Auch hier sind die von einer Ionensorte besetzten

Gitterplätze einander äquivalent.

Abgesehen von der trigonalen Verzerrung, hat $(NH_4)_2SnF_6$ die gleiche Struktur wie K_2PtCl_6. Im allgemeinen gehören die Verbindungen A_2MF_6 für kleine Kationen A^+ und große Zentralionen M^{4+} zur trigonalen Kristallklasse, und für das umgekehrte Größenverhältnis sind sie kubisch.

Ein struktureller Phasenübergang bei T_c = 100±10 K wurde bei temperaturabhängigen IR-Absorptionsmessungen entdeckt[22].

2.2.4. K_2ReF_6

Die Verbindung Kaliumhexafluororhenat kristallisiert bei Raumtemperatur in der gleichen Raumgruppe $P\bar{3}m1 = D_{3d}^3$[23] wie die Hochtemperaturphase von $(NH_4)_2SnF_6$. Der Komplex ReF_6^{2-} ist trigonal gestaucht mit $\alpha-\alpha_c$ = +2,74°. Über eventuelle Phasenübergänge ist nichts bekannt.

2.3. Schwingungen

Die Verbindungen $(MA)_2SnBr_6$, $(MA)_2SnCl_6$ und $(NH_4)_2SnF_6$ kristallisieren mit jeweils einer Formeleinheit in der Einheitszelle. Da die Bindungen innerhalb der molekularen Einheiten Methylammonium, Ammonium und Hexahalogenostannat stärker als ihre Bindungen untereinander sind, lassen sich die Schwingungen der Kristalle näherungsweise in interne höherfrequente Schwingungen und in externe Schwingungen mit niedrigeren Frequenzen unterteilen.

2.3.1. Die Schwingungen des freien MX_6^{2-}-Moleküls

Das oktaedrische MX_6^{2-}-Molekül hat nach der Gruppentheorie sechs Normalschwingungen: Die Streckschwingungen $\nu_1(a_{1g})$, $\nu_2(e_g)$ und $\nu_3(t_{1u})$ und die Winkelschwingungen $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_5(t_{2g})$ und $\nu_6(t_{2u})$. Wegen der gleichen Symmetrie können die Schwingungen ν_3 und ν_4 mischen, so daß die Einteilung in diesem Fall eine Näherung ist. Die Schwingungen ν_1, ν_2 und ν_5 sind ramanaktiv, ν_3 und ν_4 sind infrarotaktiv. Die Frequenz von ν_6 erhält man in der Näherung des Urey-Bradley-Kraftfeldes zu $\nu_5/\sqrt{2}$[24].

Eine trigonale Verzerrung (Symmetriegruppe D_{3d}) spaltet die dreifach entarteten Schwingungen auf (Tabelle 4). Infrarotaktiv sind die Schwingungen mit $a_{2u}(D_{3d})$- und $e_u(D_{3d})$-Symmetrie, ramanaktiv sind die $a_{1g}(D_{3d})$- und $e_g(D_{3d})$-Schwingungen.

2.3.2. Die Schwingungen des freien NH_4^+-Moleküls

Das tetraedrische NH_4^+-Molekül (Punktgruppe T_d) hat vier Normalschwingungen: Die Streckschwingungen $\nu_1(a_1)$, $\nu_3(t_2)$ und die Winkelschwingungen $\nu_2(e)$, $\nu_4(t_2)$. Alle Schwingungen sind ramanaktiv, aber nur ν_3 und ν_4 sind infrarotaktiv[24].

2.3.3. Die Schwingungen des freien $(CH_3NH_3)^+$-Moleküls

Das $(CH_3NH_3)^+$-Molekül (Punktgruppe C_{3v}) hat 12 Normalschwingungen (Tabelle 3). Alle Schwingungen außer $\nu_6(a_2)$ sind infrarot- und ramanaktiv[25].

Tabelle 3: Normalschwingungen von $(CH_3NH_3)^+$ [25]

	Irreduzible Darstellung	Näherungsweise Beschreibung
ν_1	a_1	NH_3-Streckschwingung, symmetrisch
ν_2	a_1	CH_3-Streckschwingung, symmetrisch
ν_3	a_1	NH_3-Winkelschwingung, symmetrisch
ν_4	a_1	CH_3-Winkelschwingung, symmetrisch
ν_5	a_1	CN-Streckschwingung
ν_6	a_2	Torsionsschwingung
ν_7	e	NH_3-Streckschwingung, asymmetrisch
ν_8	e	CH_3-Streckschwingung, asymmetrisch
ν_9	e	NH_3-Winkelschwingung, asymmetrisch
ν_{10}	e	CH_3-Winkelschwingung, asymmetrisch
ν_{11}	e	NH_3-CH_3-Wiegeschwingung ("rocking")
ν_{12}	e	

2.3.4. Faktorgruppenanalyse von $(NH_4)_2SnF_6$

Die vollständige Interpretation von Schwingungsspektren eines Kristalls erfordert die Betrachtung der Bewegungen aller Atome gegeneinander; die Kenntnis der internen Schwingungen der molekularen Einheiten reicht nicht aus. Die Zahl und Symmetrien der Schwingungen mit einem Wellenvektor gleich Null werden durch eine Faktorgruppenanalyse geliefert. Die externen und internen Schwingungen lassen sich den Kristallschwingungen zuordnen, indem man eine Faktorgruppenanalyse zuerst an einem System macht, in dem die Molekülionen als punktförmige Einheiten angesehen werden - man erhält die Gitterschwingungen - und dann eine zweite durchführt, die auch die internen Bewegungen der Atome in den Molekülionen berücksichtigt.

Wenn eine molekulare Einheit n-mal in der Einheitszelle vertreten ist, tritt aufgrund von Wechselwirkungen der internen Schwingungen einer Einheit mit denen der anderen eine n-fache Aufspaltung jeder internen Frequenz auf (Davydov-Aufspaltung). Diese Aufspaltungen sind in den Ergebnissen der Faktorgruppenanalysen enthalten und brauchen daher nicht zusätzlich berücksichtigt zu werden.

Die Symmetrie der Schwingungen von $(NH_4)_2SnF_6$ wird in zwei Schritten bestimmt: Die Kristallschwingungen der kubischen Verbindung $(NH_4)_2MX_6$ (Raumgruppe Fm3m = O_h^5) wurden von Pollack[26] mit der oben beschriebenen Methode den externen und internen Schwingungen zugeordnet. Die der Faktorgruppe

Tabelle 4: Schwingungen des $(NH_4)_2SnF_6$-Kristalls

Die Einteilung der Schwingungen in externe und interne ist nur näherungsweise möglich, da Schwingungen gleicher Symmetrie miteinander koppeln können.

Irreduzible Darstellungen, nach denen sich die Schwingungen transformieren, bzgl. O_h (kubisch)	D_{3d} (trigonal)	Gitterschwingungen (externe Schwing.)	Schwingungen von $SnF_6^{2-}(O_h)$	Schwingungen von NH_4^+ (T_d)
a_{1g}	a_{1g}		$\nu_1(a_{1g})$	$\nu_1(a_1)$
a_{2u}	a_{2u}			$\nu_1(a_1)$
e_g	e_g		$\nu_2(e_g)$	$\nu_2(e)$
e_u	e_u			$\nu_2(e)$
t_{1g}	$a_{2g} + e_g$	Rotation von SnF_6^{2-} Rotation von NH_4^+		
t_{1u}	$a_{2u} + e_u$	akustische Schw. optische Schwing.	$\nu_3(t_{1u})$, $\nu_4(t_{1u})$	$\nu_3(t_2)$, $\nu_4(t_2)$
t_{2g}	$a_{1g} + e_g$	Schw. d. Kationen gegeneinander	$\nu_5(t_{2g})$	$\nu_3(t_2)$, $\nu_4(t_2)$
t_{2u}	$a_{1u} + e_u$	Rotation von NH_4^+	$\nu_6(t_{2u})$	

zugeordnete Punktgruppe ist hier O_h. In einem zweiten Schritt liefert die Reduktion der in der Gruppe D_{3d} reduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe O_h die Aufspaltungen der Schwingungen bei einer trigonalen Verzerrung des Kristalls (Raumgruppe $P\bar{3}m1 = D_{3d}^3$). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Da NH_4^+ zweimal in der Einheitszelle vertreten ist, sind jeder internen NH_4^+-Schwingung zwei Schwingungen mit einem geringen Frequenzunterschied im Kristall zuzuordnen (Davydov-Aufspaltung). Beide Einheiten NH_4^+ können in Phase oder gegenphasig schwingen. Daher gibt es zu jeder Schwingung des freien NH_4^+ eine gerade und eine ungerade Kristallschwingung.

2.3.5. Faktorgruppenanalyse von $(MA)_2SnCl_6$

Die Verbindung $(MA)_2SnCl_6$ ($MA = CH_3NH_3$) gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}m = D_{3d}^5$. Die Atomlagen wurden in einer Kristallstrukturanalyse[17] bestimmt (Tabelle 5).

Die Symmetrie von $(MA)^+$ ist die gleiche wie die des Gitterplatzes, nämlich C_{3v}. Daher bleiben die Entartungsgrade der $(MA)^+$-Schwingungen erhalten. Allerdings treten doppelt so viele $(MA)^+$-Linien auf, da es zwei Moleküle $(MA)^+$ in der Einheitszelle gibt (Davydov-Aufspaltung).

Tabelle 5: Atomlagen in $(MA)_2SnCl_6$ (trigonales Achsensystem)

Atom	Lage nach Wyckoff	Symmetrie des Gitterplatzes
Sn	1a	D_{3d}
Cl	6h	C_s
C	2c	C_{3v}
N	2c	C_{3v}
H(C)	6h	C_s
H(N)	6h	C_s

Zunächst wurde $(MA)^+$ als punktförmige Einheit in einem kubischen Kristall betrachtet. Eine Faktorgruppenanalyse liefert drei Gitterschwingungen, sechs interne $SnCl_6^{2-}$-Schwingungen und die Rotation von $SnCl_6^{2-}$. Die Erniedrigung der Symmetrie von kubisch auf trigonal läßt die dreifach entarteten Schwingungen aufspalten. Daraufhin werden CH_3 und NH_3 als punktförmig angesehen und eine erneute Faktorgruppenanalyse durchgeführt. Sie führt auf die C-N-Schwingungen. Schließlich wird die Faktorgruppenanalyse mit allen Atomen durchgeführt. Die neu hinzutretenden Schwingungen sind auf interne CH_3- und NH_3-Schwingungen zurückzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

2.3.6. Schwingungsübergänge

Der Wellenvektor des Lichts bei Infrarotabsorption und Ramanstreuung ist sehr viel kleiner als die reziproken Gittervektor

Tabelle 6: Schwingungen des $(MA)_2SnCl_6$-Kristalls

Darstellung in D_{3d}	Gitterschwingungen	Schwingungen von $SnCl_6^{2-}$ (O_h)	$(CH_3NH_3)^+$-Schwingungen (C_{3v})
a_{1g}	Schwingungen der Kationen gegeneinander	$\nu_1(a_{1g})$, $\nu_5(t_{2g})$	$\nu_1(a_1)$, $\nu_2(a_1)$, $\nu_3(a_1)$, $\nu_4(a_1)$, $\nu_5(a_1)$
a_{1u}	Rot. von MA um C-N-Achse	$\nu_6(t_{2u})$	$\nu_6(a_2)$
a_{2g}	Rotation von $SnCl_6^{2-}$ Rot. von MA um C-N-Achse		$\nu_6(a_2)$
a_{2u}	akustische Schwingung optische Schwingung	$\nu_3(t_{1u})$, $\nu_4(t_{1u})$	$\nu_1(a_1)$, $\nu_2(a_1)$, $\nu_3(a_1)$, $\nu_4(a_1)$, $\nu_5(a_1)$
e_g	Schw. d. Kat. gegeneinand. Rotation von $SnCl_6^{2-}$ Rot. von MA senkr. zu C-N	$\nu_2(e_g)$, $\nu_5(t_{2g})$	$\nu_7(e)$, $\nu_8(e)$, $\nu_9(e)$, $\nu_{10}(e)$, $\nu_{11}(e)$, $\nu_{12}(e)$
e_u	akustische Schwingung optische Schwingung Rot. von MA senkr. zu C-N	$\nu_3(t_{1u})$, $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_6(t_{2u})$	$\nu_7(e)$, $\nu_8(e)$, $\nu_9(e)$, $\nu_{10}(e)$, $\nu_{11}(e)$, $\nu_{12}(e)$

und kann daher ungefähr gleich Null gesetzt werden. Bei Absorptions- und Streuprozessen in Kristallen bleibt der gesamte Wellenvektor erhalten, so daß nur Phononen mit einem Wellenvektor ungefähr gleich Null beobachtet werden können.

Infrarotabsorption tritt nur auf, wenn die Matrixelemente des elektrischen Dipoloperators nicht verschwinden. Deshalb können nur Schwingungen beobachtet werden, die sich nach der Darstellung t_{1u} der Gruppe O_h beziehungsweise nach den Darstellungen a_{2u} und e_u der Gruppe D_{3d} transformieren.

Der entsprechende Operator für Ramanstreuung ist der Polarisierbarkeitstensor. Er transformiert sich wie das Produkt zweier Komponenten des Ortsvektors. Nur die Schwingungen mit den Symmetrien $a_{1g}(O_h)$, $e_g(O_h)$, $t_{2g}(O_h)$ beziehungsweise $a_{1g}(D_{3d})$, $e_g(D_{3d})$ sind ramanaktiv.

Der sehr kleine, aber von Null verschiedene Wellenvektor des optischen Phonons, das in Infrarotabsorption beobachtet wird, führt zu einer Aufspaltung der gemessenen Frequenz. Für diese Schwingungen von Anionen gegen Kationen sind die transversalen (TO) und longitudinalen (LO) Wellen nicht äquivalent, da bei letzteren das elektrische Feld der Ionen einen zusätzlichen Beitrag zur Kraftkonstanten liefert: Die TO- und LO-Schwingungen sind aufgespalten, wobei die LO-Frequenz höher liegt. In Infrarot-Absorptionsspektren werden jedoch nur TO-Banden beobachtet, denn das Licht als transversale elektromagnetische Welle tritt nur mit transversalen Wellen in Wechselwirkung.

2.4. Vibronische Übergänge

Elektrische Dipolübergänge zwischen Zuständen eines inversionssymmetrischen d^n-Systems sind wegen der Paritätsauswahlregel verboten. Die dennoch beobachteten elektrischen Dipolübergänge werden mit der Einmischung ungerader elektronischer Zustände durch die Wirkung ungerader Schwingungen erklärt[27]. Man geht von der Born-Oppenheimer-Näherung aus (adiabatischer Ansatz):

$$\Psi_{ev}(q,Q) = \Psi_e(q,Q) \cdot \Psi_v(Q) \qquad (27)$$

Die vibronische Wellenfunktion Ψ_{ev} hängt von den Elektronenkoordinaten q und den Kernkoordinaten Q ab. Sie ist ein Produkt einer elektronischen Funktion Ψ_e, die nur schwach von Q abhängt, und einer Schwingungsfunktion Ψ_v. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegungen wird in einer Störungsrechnung berücksichtigt (Herzberg-Teller-Näherung). Die Änderung des elektronischen Hamiltonoperators $H_e(q,Q)$ mit den Kernkoordinaten wird durch eine Taylorreihe um die Kernkoordinaten $Q_{i0} \equiv Q_0 = 0$ beschrieben:

$$H_e(q,Q) = H_e^0(q,Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial H_e(q,Q)}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 H_e(q,Q)}{\partial Q_i \, \partial Q_j}\right)_0 Q_i Q_j + \ldots \qquad (28)$$

Als Wellenfunktion in erster Ordnung erhält man:

$$\Psi^k_{ev}(q,Q) = \Psi^k_e(q,Q_0)\ \Psi^k_v(Q) + \sum_{l\neq k} c_{lk}\ \Psi^l_e(q,Q_0)\ \Psi^k_v(Q) \qquad (29)$$

mit

$$c_{lk} = \frac{\langle\Psi^k_e(q,Q_0)\left|\sum_i\left(\frac{\partial H_e(q,Q)}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i\right|\Psi^l_e(q,Q_0)\rangle}{E_k - E_l} \qquad (30)$$

E_k und E_l sind die Energien nullter Ordnung der elektronischen Zustände mit den Quantenzahlen k und l. Das Matrixelement für einen elektrischen Dipolübergang zwischen den vibronischen Zuständen Ψ^k_{ev} und $\Psi^{k'}_{ev'}$ lautet damit:

$$D^{kk'}_{vv'} = \langle\Psi^k_e|M|\Psi^{k'}_e\rangle\langle\Psi^k_v|\Psi^{k'}_{v'}\rangle + \qquad (31)$$

$$\sum_{l'\neq k'}\frac{\langle\Psi^k_e|M|\Psi^{l'}_e\rangle}{E_{k'}-E_{l'}}\sum_i\langle\Psi^{k'}_e\left|\left(\frac{\partial H_e}{\partial Q_i}\right)_0\right|\Psi^{l'}_e\rangle\langle\Psi^k_v|Q_i|\Psi^{k'}_{v'}\rangle +$$

$$\sum_{l\neq k}\frac{\langle\Psi^l_e|M|\Psi^{k'}_e\rangle}{E_k-E_l}\sum_i\langle\Psi^k_e\left|\left(\frac{\partial H_e}{\partial Q_i}\right)_0\right|\Psi^l_e\rangle\langle\Psi^k_v|Q_i|\Psi^{k'}_{v'}\rangle$$

Die Abhängigkeit von den Koordinaten q und Q wurde nicht mehr explizit erwähnt. M ist der elektrische Dipoloperator. Da $\Psi^k_e(q,Q_0)$ und $\Psi^{k'}_e(q,Q_0)$ Funktionen gerader Parität sind, verschwindet das erste Glied in Gl.(31). Unter der Voraussetzung harmonischer Schwingungen ist der zweite und dritte Term ungleich Null, wenn sich die Quantenzahlen v_i und v_i', die sich auf die Schwingung mit der Koordinate Q_i beziehen, um eins unterscheiden, und wenn die aus der Gruppentheorie abgeleitete Bedingung gilt, daß das direkte Produkt

$$\Gamma(\Psi^k_e) \times \Gamma(M) \times \Gamma(\Psi^{k'}_e) \times \Gamma(Q_i)$$

die totalsymmetrische Darstellung enthält. Daraus lassen sich für ein d^3-System im trigonalen Ligandenfeld mit Spinbahnkopplung (Symmetriegruppe D^*_{3d}) Auswahlregeln für vibronische Übergänge finden (Tabelle 7). Die Frequenz der Übergänge ist

$$\nu = \nu_{0-0} + \nu_i \quad . \tag{32}$$

ν_{0-0} ist die Frequenz des rein elektronischen Übergangs, auch Nullphononen-Übergang genannt, und ν_i die Schwingungsfrequenz.

Tabelle 7: Auswahlregeln für vibronische Übergänge (Symmetrie D^*_{3d})

Elektronischer Ausgangszustand	Elektronischer Endzustand	Polarisation des Übergangs, der induziert wird durch eine Schwingung der Symmetrie $a_{1u}(D_{3d})$	$a_{2u}(D_{3d})$	$e_u(D_{3d})$
$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	π,σ	π,σ	π,σ
$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	σ	σ	π,σ
$E_{3/2}$	$E_{1/2}$	σ	σ	π,σ
$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	π	π	σ

Weitere Übergänge treten nach Gl.(31) auf, wenn sich die Potentialkurven der Zustände in der Gleichgewichtslage oder in der Kraftkonstante oder in beidem entlang einer Normalkoordinaten Q_j unterscheiden, welche meistens die Koordinate einer totalsymmetrischen Schwingung ist. Die Frequenz dieser Übergänge ist

$$\nu = \nu_{0-0} + \nu_i + n\nu_j \qquad n = 1,2, \ldots \tag{33}$$

Die Banden im vibronischen Spektrum bilden eine sogenannte Progression, deren Frequenzabstand untereinander gleich der Frequenz ν_j ist. Ist der Anfangszustand ein angeregter Schwingungszustand, so werden "heiße Banden" bei den Frequenzen

$$\nu = \nu_{0-0} - \nu_i - n\nu_j \qquad n = 0,1,2, \ldots \qquad (34)$$

beobachtet.

Magnetische Dipolübergänge werden durch den ersten Term in Gl.(31) beschrieben, wenn M durch den magnetischen Dipoloperator ersetzt wird. Die Übergangsfrequenzen sind

$$\nu = \nu_{0-0} + n\nu_j \qquad n = 0,1,2, \ldots \qquad (35)$$

2.4.1. Durch Gitterschwingungen induzierte Übergänge

Vibronische Übergänge in einem dotierten Komplex werden nicht nur durch molekulare Schwingungen des Komplexes, sondern auch durch Gitterschwingungen (Phononen) induziert. Dieser Teil des Spektrums hat eine ähnliche Frequenzabhängigkeit wie die Zustandsdichte derjenigen Phononen des Wirtskristalls, die nach den Auswahlregeln als induzierende Schwingungen erlaubt sind[28]. Die Auswahlregeln erhält man, indem die irreduziblen Darstellungen der Raumgruppe, nach der sich die Phononen transformieren, nach den irreduziblen Darstellungen der Lagegruppe ("site group") ausreduziert werden. Die Reduktion wurde von Loudon[28] für die K_2PtCl_6-Struktur und die kubische Lagegruppe O_h durchgeführt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen und

den Schwingungsdispersions-Rechnungen von O'Leary und Wheeler[29] berechneten Durocher und Dorain[30] die Zustandsdichten von Phononen in K_2ReCl_6, die sich nach bestimmten irreduziblen Darstellungen der Lagegruppe O_h transformieren. Die Ergebnisse sind hilfreich bei der Zuordnung von Gitterschwingungen in vibronischen Spektren dotierter Kristalle, die eine ähnliche Struktur und ähnliche Schwingungsfrequenzen haben.

Vibronische Übergänge, die durch Gitterschwingungen induziert werden, haben im allgemeinen geringere Intensitäten als Übergänge, die Komplexschwingungen zuzuordnen sind. Gitterschwingungen mit ähnlichen Frequenzen wie interne Schwingungen gleicher Symmetrie induzieren jedoch verhältnismäßig intensive vibronische Übergänge, wenn die internen und externen Schwingungen stark miteinander wechselwirken[27].

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung der Verbindungen

K_2ReF_6

1) Ammoniumperrhenat wurde aus Kaliumperrhenat und Ammoniumchlorid mit Hilfe des Kationenaustauschers Dowex 50W X8 hergestellt und durch Umkristallisieren gereinigt.

2) 3 g Ammoniumperrhenat und 6 g frisch umkristallisiertes Ammoniumiodid wurden 20 min in 45 ml 57%iger Iodwasserstoffsäure unter Rühren erhitzt[31]. Die Ionen I^- reduzieren dabei Re^{7+} zu Re^{4+}:

$$NH_4ReO_4 + NH_4I + 8\ HI \rightarrow (NH_4)_2ReI_6 + 4\ H_2O + \tfrac{3}{2}\ I_2$$

Nach Abkühlen wurde das tiefschwarze Produkt Ammoniumhexaiodorhenat abgesaugt und mit Iodwasserstoffsäure und Ethanol gewaschen. Die Ausbeute betrug in diesem Schritt 84 %.

3) 9 g Ammoniumhexaiodorhenat und 10 g Kaliumhydrogenfluorid, das eine Woche bei 150 °C getrocknet worden war, wurden fein verrieben und im Nickeltiegel langsam bis auf 250 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wechselte die Farbe der zähflüssigen Schmelze von schwarz nach braun und Kaliumhexafluororhenat bildete sich:

$$(NH_4)_2ReI_6 + 3\ KHF_2 \rightarrow K_2ReF_6 + 2\ NH_4I + 3\ HI + KI$$

Eine langsame Steigerung der Temperatur bis auf 350 °C ließ die Schmelze erstarren. Das abgekühlte Rohprodukt wurde gründlich mit Eiswasser ausgelaugt und zweimal mit

wenig heißem Wasser umkristallisiert[31]. Die Ausbeute war in diesem Schritt 30 %.

K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6

Die Darstellung von Kaliumhexachlororhenat und Kaliumhexabromorhenat erfolgte nach bekannten Vorschriften[32,33].

K_2OsCl_6

Im Handel (Firma Ferak, Berlin) erhältliches Kaliumhexachloroosmat wurde durch zweifaches Umkristallisieren aus 4 N HCl gereinigt.

K_2OsBr_6

Kaliumhexachloroosmat wurde mit Chromschwefelsäure zu Osmiumtetroxid oxidiert, welches darauf mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zum Hexabromoosmat-Komplex reduziert wurde[34]. Zugabe einer gesättigten Kaliumbromidlösung ließ Kaliumhexabromoosmat ausfallen. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch zweifaches Umkristallisieren aus 4 N HBr.

$(NH_4)_2SnF_6$

Ammoniumhexafluorostannat wurde nach einer abgewandelten Vorschrift für Caesiumhexafluorostannat[35] hergestellt: Zu einer Lösung von 4 ml Zinntetrachlorid in 40 ml H_2O wurden unter Rühren bis zu 8 g Calciumcarbonat in kleinen Portionen gegeben, bis keine Gasblasen mehr aufstiegen. Der weiße

Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit H_2O gewaschen und drei Stunden in 48%iger Flußsäure gerührt. Die gelöste Hexafluorostannatsäure wurde filtriert und zusammen mit einer konzentrierten Lösung von 2,6 g Ammoniumfluorid auf dem Wasserbad eingeengt, bis Ammoniumhexafluorostannat kristallisierte. Umkristallisieren aus H_2O reinigte die Verbindung.

$(CH_3NH_3)_2SnCl_6$

Zu einer Lösung von 27 g Methylammoniumchlorid in 28 ml 4 N HCl wurde unter Rühren eine Lösung von 52 g Zinntetrachlorid in 20 ml 4 N HCl gegeben[36]. Der weiße kristalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig 4 N HCl gewaschen, aus 4 N HCl umkristallisiert und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

$(CH_3NH_3)_2SnBr_6$

Methylammoniumbromid wurde aus einer wässrigen Methylaminlösung und konzentrierter Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen dargestellt und aus 4 N HBr umkristallisiert. Zu einer gesättigten Lösung von 22 g Methylammoniumbromid in 4 N HBr wurde unter Rühren eine Lösung von 44 g Zinntetrabromid in 4 N HBr gegeben[36]. Es fiel ein weißgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig 4 N HBr gewaschen wurde. Nach Umkristallisieren aus 4 N HBr trocknete das Produkt im Exsikkator über Calciumchlorid.

3.2. Kristallzucht

3.2.1. Allgemeines zur Kristallzucht aus Lösungen

Für die Zucht von Einkristallen in übersättigten Lösungen werden diese mit einem kleinen Einkristall, dem Keim, geimpft. Keime bilden sich auch spontan, wenn die Übersättigung einen gewissen Wert überschreitet. Für jedes System existiert ein mehr oder weniger schmaler metastabiler Bereich, in dem die Übersättigung gerade so groß ist, daß bei endlicher Kristallwachstumsgeschwindigkeit eine spontane Keimbildung noch nicht auftritt. In diesem sogenannten Ostwald-Miers-Bereich muß das System während des Züchtungsversuchs verbleiben, damit keine zusätzlichen Keime entstehen. Der metastabile Bereich ist bei der Züchtung aus Lösungen im Vergleich zu anderen Verfahren wie z.B. dem Ziehen aus der Schmelze sehr klein und empfindlich gegen Erschütterungen[37]. Die Übersättigung kann durch langsames Abkühlen einer bei einer höheren Temperatur gesättigten Lösung oder isotherm durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erreicht werden. Die Forderung, daß die Lösung den metastabilen Bereich nicht verläßt, bestimmt die Rate der Temperaturänderung bzw. die Verdunstungsgeschwindigkeit.

Dotierte Kristalle werden durch den Einbau von Fremdatomen auf Gitterplätze nur geringfügig gestört, wenn

1) die Komponenten des Mischkristalls dem gleichen oder ähnlichen Gittertyp angehören und

Tabelle 8: Bindungslängen von MX_6^{2-}-Komplexen aus Kristallstrukturangaben

Komplex	Kristall	Abstand M-X in Å	Literatur
ReF_6^{2-}	K_2ReF_6	1,95	(23)
SnF_6^{2-}	berechnet aus kovalenten Radien	1,94	(39)
	Na_2SnF_6	1,83 *	(40)
		1,92	
		1,96	
$ReCl_6^{2-}$	K_2ReCl_6	2,35	(41)
		2,37	(42)
$OsCl_6^{2-}$	K_2OsCl_6	2,36	(43)
$SnCl_6^{2-}$	$(MA)_2SnCl_6$	2,44	(36)
		2,42	(17)
$ReBr_6^{2-}$	K_2ReBr_6	2,51	(41)
		2,50	(44)
$OsBr_6^{2-}$	K_2OsBr_6	2,51	(43)
$SnBr_6^{2-}$	K_2SnBr_6	2,64	(45)
		2,60	(46)

*: Unterschiedliche Abstände, weil der Komplex im untersuchten Kristall verzerrt ist.

2) die geometrischen Größen der dotierten Atome oder Moleküle nicht mehr als 15 % von den Größen der entsprechenden Kristallbausteine im Wirtsgitter abweichen[38]. Im allgemeinen rufen Fremdatome, die etwas kleiner als das Wirtsatom sind, nur geringe Gitterstörungen hervor.

Beide Forderungen werden von den untersuchten Kristallen $(NH_4)_2SnF_6:ReF_6^{2-}$, $(MA)_2SnX_6:ReX_6^{2-}$, $(MA)_2SnX_6:OsX_6^{2-}$ (X = Cl, Br; MA = CH_3NH_3) erfüllt, wie die Kristallstrukturangaben in Abschnitt 2.2 und die Tabelle 8 zeigen, in der die Bindungslänge M-X ein Maß für die Größe der Komplexe MX_6^{2-} darstellt: Alle Verbindungen kristallisieren in der gleichen oder ähnlichen Struktur wie K_2PtCl_6 und die Bindungslängen M-X der entsprechenden Komplexe weichen um weniger als 6 % voneinander ab.

3.2.2. Die Zucht der dotierten Kristalle

Die dotierten Kristalle wurden in einem thermostatisierten Wasserbad von 20 l Volumen gezüchtet (Abb. 8). Es besteht aus einer mit Metallbügeln verstärkten Plexiglaswanne, in der man die Kristalle durch die Seitenwände beobachten kann, ohne eine Störung ihres Wachtums hervorzurufen. Styroporplatten auf der Wasseroberfläche verringern die Verdunstung des Wassers. Eine konstante Wassertemperatur wird durch ein Heizelement mit 3 kW Leistung, einen Rührer und ein elektronisches Regelgerät (MGW Lauda R325) aufrechterhalten. Eine von kaltem Wasser gespeiste Kühlschlange ermöglicht die Regelung der Wassertemperatur auch bei einer höheren Raumtemperatur, z.B. im Sommer.

Das Regelgerät ist für unbeaufsichtigten Dauerbetrieb geeignet, denn es schaltet sich aus, wenn der Wasserspiegel unter einen

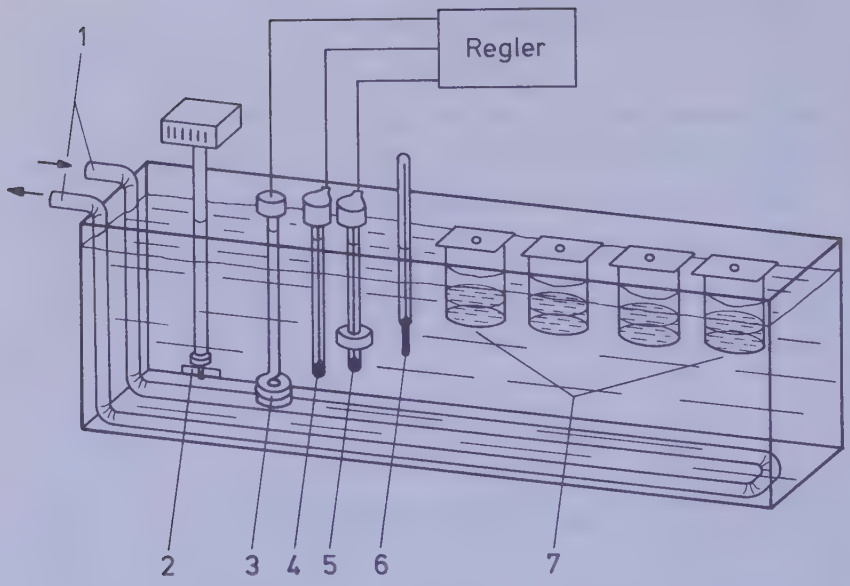

Abb. 8: Schematische Darstellung des Kristallzucht-Aufbaus. 1: Kühlwasser-Anschlüsse; 2: Rührer; 3: Heizelement; 4: Platinwiderstandsthermometer; 5: Thermometer mit Schwimmer zur Überwachung von Temperatur und Wasserspiegel; 6: Von der Regeleinheit unabhängiges Thermometer; 7: Bechergläser, in denen die Kristalle wachsen

vorgegebenen Wert sinkt oder eine vorgegebene Temperatur überschritten wird; die Störung wird akustisch und optisch angezeigt. Diese Sicherheitsschaltung verhindert zum einen das Aufheizen des nicht mehr von Wasser bedeckten Heizelements und zum anderen die Auflösung der schon gebildeten Kristalle durch eine zu hohe Wassertemperatur. Der Regler arbeitet im sogenannten PID-Betrieb, d.h., die Abweichung der Ist-Temperatur von der Soll-Temperatur führt zu einem Heizstrom, der

durch drei Größen bestimmt wird: Ein Anteil ist proportional zur Abweichung, ein zweiter proportional zum Integral der Abweichung über die Zeit und ein dritter proportional zur zeitlichen Änderung der Abweichung. Diese Art von Regler reagiert kontinuierlich und schnell auf eine Änderung des Istwerts, und der Sollwert wird ohne eine bleibende Abweichung erreicht, die bei einem reinen Proportionalregler auftritt.

Die Hexafluorostannat-Kristalle wurden in wässrigen Lösungen, die Hexachloro- und Hexabromostannat-Kristalle hingegen in HCl- bzw. HBr-Lösungen gezüchtet, um die Hydrolyse der MCl_6^{2-}- und MBr_6^{2-}-Komplexe zu vermeiden. Um das gegen Korrosion sehr empfindliche Regelgerät vor den aggressiven HCl- und HBr-Dämpfen zu schützen, wurde es außerhalb des Abzugs aufgestellt, unter dem das Wasserbad mit Heizelement und Rührer stand. In die Wanne wurden Bechergläser mit den vorbereiteten Lösungen gehängt, die von Deckeln mit mehreren Löchern abgedeckt waren. Die Zahl und Größe der Löcher beeinflußt die Verdunstungsrate und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle.

Das Verhältnis der Konzentrationen von Gast- und Wirtskomplex lag zwischen ein und fünf Prozent. Es wurde festgestellt, daß unter gleichen Bedingungen die reinen Wirtskristalle schneller als die dotierten wachsen. Dotierte Kristalle benötigten drei Wochen bis zu vier Monaten, um 3 mm Durchmesser zu erreichen; undotierte Kristalle wuchsen in etwa zwei Wochen auf die doppelte Größe an.

3.2.3. Bestimmung der Konzentration der dotierten Komplexe in den Wirtskristallen

Die Konzentration der dotierten Komplexe in den Kristallen wurde bestimmt, indem die dotierten Kristalle wieder aufgelöst wurden, die Konzentrationen der Lösungen mit dem Spektralphotometer Beckman 25 gemessen und auf die Konzentrationen in den Kristallen zurückgerechnet wurden.

Tabelle 9: Molare Konzentrationen der dotierten Komplexe im Kristall (MA = CH_3NH_3)

Wirtskristall	dotierter Komplex	Konzentration
$(NH_4)_2SnF_6$	ReF_6^{2-}	1 - 3 %
$(MA)_2SnCl_6$	$ReCl_6^{2-}$	1 - 2 %
$(MA)_2SnCl_6$	$OsCl_6^{2-}$	2 - 4 %
$(MA)_2SnBr_6$	$ReBr_6^{2-}$	2 - 4 %
$(MA)_2SnBr_6$	$OsBr_6^{2-}$	1 - 2 %

3.3. Die Aufnahme der polarisierten Absorptionsspektren

3.3.1. Ausrichtung der Kristalle

Die untersuchten dotierten Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Da die kristallographische Hauptachse parallel zur dreizähligen Achse des trigonal verzerrten Zinnkomplexes liegt und damit auch parallel zur dreizähligen Achse der Rhenium- und Osmiumkomplexe liegen sollte, ermöglicht die Kenntnis der optischen Achse der Wirtskristalle die Ausrichtung der Rhenium- und Osmiumkomplexe.

Die Kristalle wurden mit Leitsilber im Probenhalter befestigt, da diese Paste eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die optische Achse der Kristalle wurde mit dem Polarisationsmikroskop relativ zum Probenhalter ausgerichtet (Anhang 2).

3.3.2. Aufnahme der Spektren im sichtbaren Spektralbereich

Die polarisierten Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des Lichts wurden mit dem in Abb. 9 dargestellten Versuchsaufbau aufgenommen.

Eine Halogen-Glühlampe in einem Lampengehäuse mit Reflektor und Kondensorlinse dient als Lichtquelle. Sie wird von einem stabilisierten, regelbaren Netzteil (15 V/20 A) gespeist.

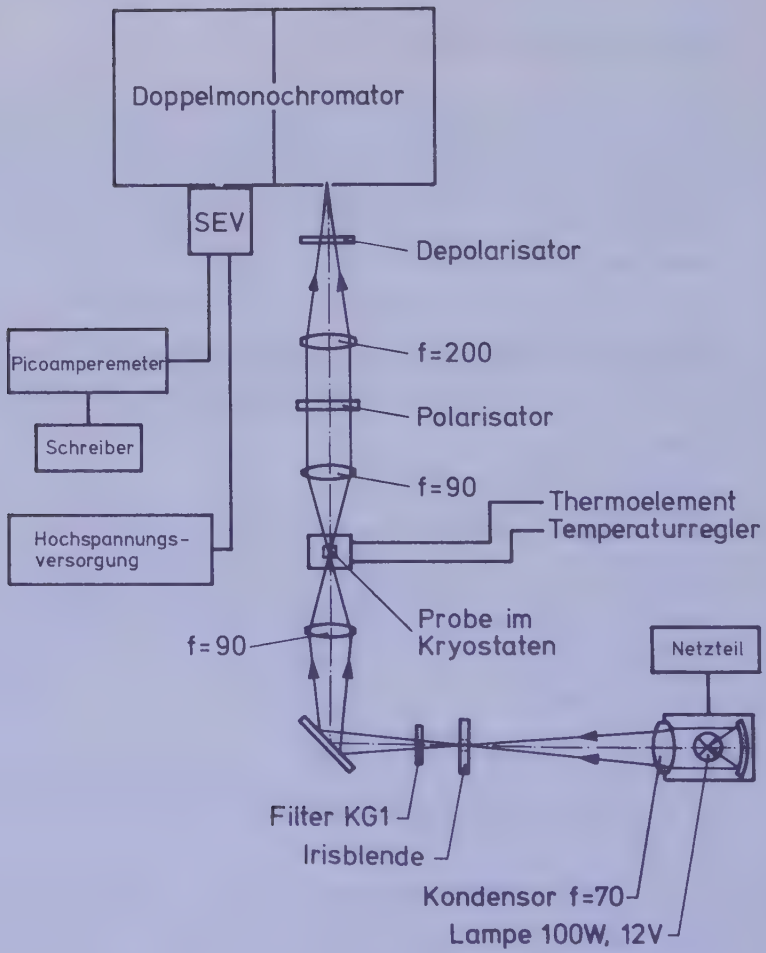

Abb. 9: Versuchsaufbau zur Aufnahme polarisierter Absorptionsspektren im sichtbaren Wellenlängenbereich

Die auf die Probe eingestrahlte Lichtintensität wird nicht durch Änderung des Lampenstroms, sondern mit der Irisblende stufenlos auf den gewünschten Wert eingestellt, damit das Lampenspektrum ungeändert bleibt. Der Wärmeschutzfilter (Schott KG1) verringert die Aufheizung der Probe. Das leicht divergente Licht wird durch einen Spiegel umgelenkt und mit einer Linse auf den Probenkristall fokussiert.

Das aus dem Kristall austretende Licht wird von einer Linse gesammelt, läuft durch einen Polarisator und wird auf den Eintrittsspalt des Doppelmonochromators fokussiert.

Zwei grundlegend verschiedene Polarisatoren sind allgemein üblich: Kristallpolarisatoren, deren Wirkung auf der Doppelbrechung beruht, und Folienpolarisatoren, deren Absorption von der Polarisation abhängt (linearer Dichroismus). Kristallpolarisatoren können zwar in einem sehr viel größeren spektralen Bereich verwendet werden, polarisieren aber im Gegensatz zu Folienpolarisatoren nur Strahlen, die fast senkrecht auf den Polarisator auftreffen. Das nutzbare Gesichtsfeld beträgt z.B. bei einem Kalkspatpolarisator mit Luftspalt etwa 8°. Da Kristallpolarisatoren außerdem geringere Flächen haben, wurden Folienpolarisatoren verwendet. Die Qualität eines Polarisators besteht in einem möglichst kleinen Auslöschungsverhältnis, definiert als das Verhältnis der Transmission zweier gekreuzter zu der zweier paralleler Polarisatoren. Der Spektralbereich des verwendeten Polarisators (Fa. Spindler & Hoyer) mit einem Auslöschungsverhältnis

kleiner als 0,1 wurde mit dem Spektralphotometer Cary 17 ausgemessen: Er umfaßt den Bereich von 350 bis 880 nm.

Der Doppelmonochromator (McPherson 285; 0,5 m) liefert für das verwendete Gitter (1200 Linien/mm) eine Dispersion von 0,65 nm/mm bei einer Wellenlänge von 800 nm und 0,74 nm/mm bei 500 nm. Die Wellenlängenanzeige wurde mit den bekannten Plasmalinien eines Argonionenlasers geeicht[47].

Die Durchlässigkeit des Doppelmonochromators ist wegen seiner Gitter und Spiegel polarisationsabhängig. Um diesen Einfluß auf die Spektren auszuschalten, wurde das auf den Eintrittsspalt fallende linear polarisierte Licht mit einem Quartzkeil depolarisiert. Die Form des Depolarisators (Typ Hanle) führt zu unterschiedlichen Phasendifferenzen zwischen dem außerordentlichen und dem ordentlichen Strahl im Quartzkeil. So erhält man Licht unterschiedlichster Polarisationszustände, d.h. natürliches, unpolarisiertes Licht. Der Depolarisator ist für Wellenlängen von 180 bis 3000 nm wirksam.

Ein Sekundärelektronenvervielfacher ("Photomultiplier"), abgekürzt SEV, mit einer GaAs-Kathode (RCA C31034) dient als Lichtdetektor. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird er thermoelektrisch gekühlt. Der Anodenstrom wird mit einem Picoamperemeter (Keithley 417) verstärkt und auf einem Schreiber aufgezeichnet.

Die Absorptionsmessungen sind Ein-Strahl-Messungen; sie enthalten sowohl die Absorption der Probe als auch das Lampenspektrum, gewichtet mit der spektralen Empfindlichkeit des optischen Aufbaus. Zur Berechnung der Transmission der Probe ist es daher erforderlich, für jede Messung ein Nullspektrum ohne Probe aufzunehmen.

Fehler bei Polarisationsmessungen entstehen hauptsächlich durch ungenaue Orientierung der Kristalle und durch die Richtungsänderung, die das Licht beim Austritt aus einer zur Strahlenachse nicht genau senkrechten Kristalloberfläche erfährt (Abb. 10).

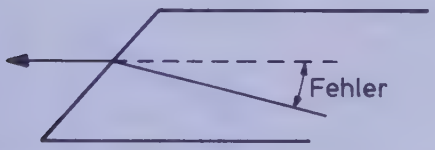

Abb. 10: Fehler durch Brechung des Lichts

3.3.3. Aufnahme der Spektren im Nahen Infrarot

Die polarisierten Absorptionsspektren im Nahen Infrarot wurden mit dem in Abb. 11 dargestellten Versuchsaufbau aufgenommen.

Das Licht einer Halogen-Glühlampe wird von der Kondensorlinse auf den Eintrittsspalt des Einfach-Monochromators

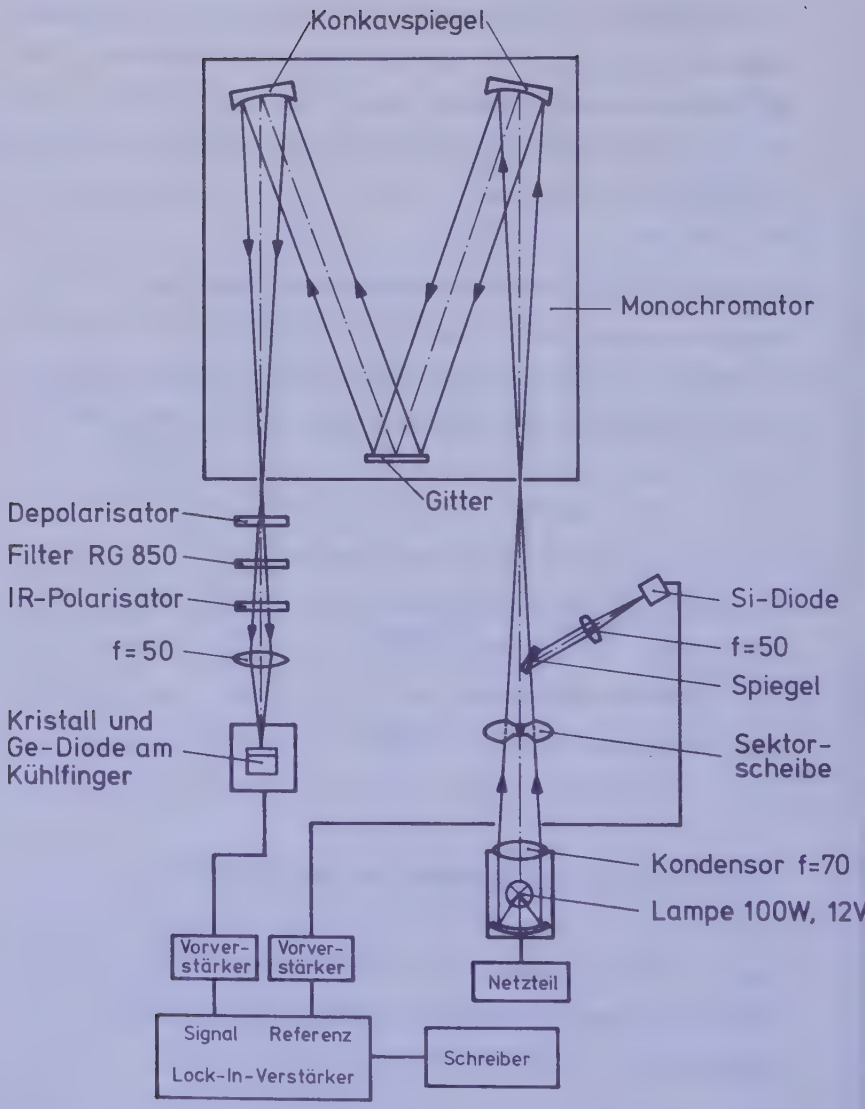

Abb. 11: Versuchsaufbau zur Aufnahme polarisierter Absorptionsspektren im Nahen Infrarot

(SPEX 1700 II; f = 750 mm) fokussiert. Die lineare Dispersion des Monochromators beträgt bei dem verwendeten Gitter (1200 Linien/mm) 0,95 nm/mm für eine Wellenlänge von 1000 nm und 0,85 nm/mm für 1200 nm.

Licht, das in höherer Beugungsordnung vom Monochromator durchgelassen wird, stört die Messung und wird daher hinter dem Depolarisator von einem Kantenfilter (Schott RG 850) absorbiert. Das Licht wird polarisiert (linearer Infrarot-Polarisator der Fa. Oriel) und auf den Kristall fokussiert. Der Spektralbereich des Polarisators mit einem Auslöschungsverhältnis kleiner als 0,1 umfaßt die Wellenlängen von 770 bis 2200 nm. Der Kristall befindet sich vor dem Fenster einer Germanium-Photodiode (APY 13/III); sowohl der Kristall als auch die Diode sind in einem Probenhalter am Kühlfinger eines Kryostaten eingebaut (Abb. 12). Die Kühlung der Photodiode verringert das Rauschen.

Das Signal-Rausch-Verhältnis wird zusätzlich durch die "Lock-In"-Verstärkertechnik gesteigert: Eine mit konstanter Frequenz rotierende Sektorscheibe ("Chopper") zerhackt den auf die Probe fallenden Lichtstrahl, so daß der von der Photodiode gelieferte Strom mit der Frequenz moduliert ist. Da der Verstärker nur Signale dieser Frequenz verarbeitet, werden unregelmäßige Störungen wie elektronisches Rauschen und Störlicht unterdrückt. Die Information über die Zerhackerfrequenz, das Referenzsignal, erhält der Verstärker über eine Siliziumdiode, auf die ein kleiner Teil des zerhackten Lichts trifft.

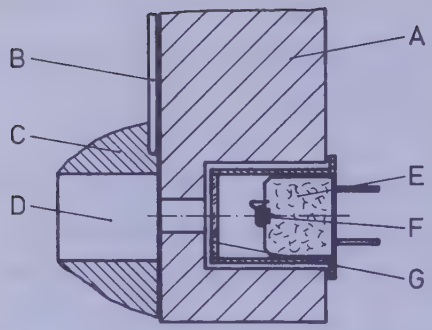

Abb. 12[48]: Kristall und Photodiode am Probenhalter des Kryostaten. A: Probenhalter; B: Thermoelement; C: Leitsilber; D: Kristallprobe; E: Photodiode; F: Lichtempfindliche Fläche der Diode; G: Fenster der Diode

3.3.4. Die Kühlung der Kristallproben

Die Kristalle wurden mit zwei verschiedenen Systemen gekühlt. Bei dem "Displex Closed Cycle System CSW-202" (Fa. Air Products) wird Heliumgas in einer Kompressoreinheit verdichtet; es strömt zu einer zweistufigen Expandiereinheit, in der es sich und den Probenhalter abkühlt, und schließlich zur Kompressoreinheit zurück. So können Proben bis auf Temperaturen von etwa 15 K gekühlt werden. Die Temperatur des Kühlfingers wird mit einem Platinwiderstandsthermometer, einem Heizer (20 W) und dem "Automatic Temperature Controller" (Fa. Air Products) geregelt. Die Kristalle wurden mit Leitsilber auf dem kupfernen Probenhalter am Ende des Kühlfingers befestigt. Das Leitsilber dient neben der Wärmeleitung dem Zweck, das

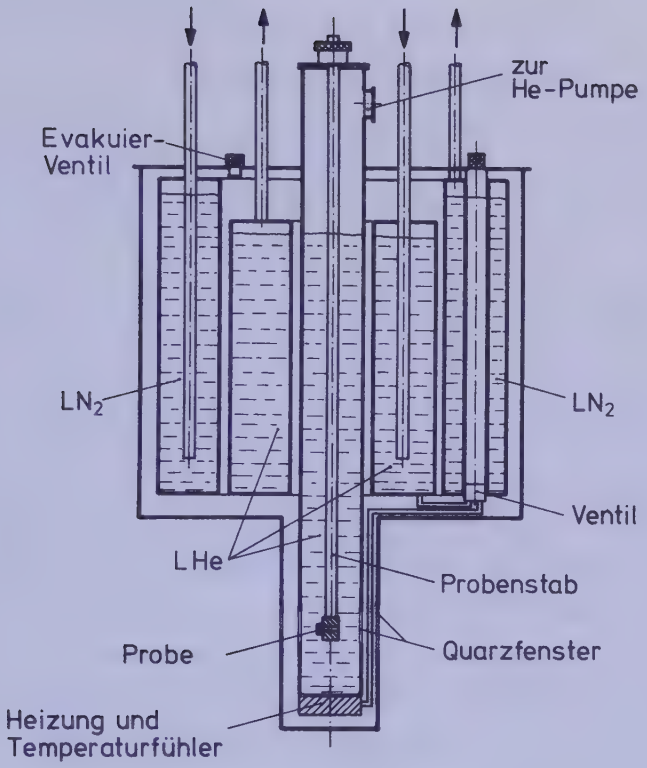

Abb. 13: Badkryostat, der Deutlichkeit halber vereinfacht dargestellt

neben den Kristall fallende Licht zu reflektieren, so daß es weder die Spektren verfälscht noch die Probe unnötig aufheizt. Mit einem in das Leitsilber getauchten Thermoelement (Au-Fe/Chromel) wurde die Temperatur gemessen.

Ein Badkryostat (Fa. CryoVac) wurde zur Kühlung der Kristalle auf tiefere Temperaturen benutzt (Abb. 13). Er besteht neben

dem Vakuum-Mantel aus dem Flüssigstickstofftank als Wärmeschutz, dem Flüssighelium-Vorratstank und dem Probenraum mit dem von außen höhenverstellbaren Probenstab. Der Helium-Vorratstank ist über ein Ventil mit dem Probenraum verbunden. Der am Probenhalter mit Leitsilber befestigte Kristall wird gekühlt, indem bei gefülltem Helium-Vorratstank das Ventil geöffnet und im Probenraum mit einer Heliumgaspumpe ein Unterdruck erzeugt wird. Das flüssige Helium strömt in den Probenraum, bis er gefüllt ist und das Ventil wieder geschlossen wird. Durch Abpumpen des Heliumgases über der Flüssigkeit sinkt die Temperatur unter 4,2 K. Bei 2,17 K (Lambda-Punkt) tritt eine Phasenumwandlung auf: Suprafluides Helium (Helium II) entsteht. Die extrem große Wärmeleitfähigkeit von Helium II sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Flüssigkeit und verhindert so die Bildung von Gasblasen[49]. Wird der Druck im Probenraum weiter herabgesetzt, so können Temperaturen von etwa 1,5 K erreicht werden. Zur Aufnahme von Spektren stehen jetzt 15 bis 20 min zur Verfügung; danach muß der Probenraum neu gefüllt werden. Die Temperatur im Probenraum kann mit einem Kohlewiderstand und einem Thermistor gemessen werden. Die Regelung erfolgt mit dem PID-Regler "TIC 201" (Fa. CryoVac). Die Probentemperatur wurde mit einem Thermoelement (Au-Fe/Chromel) gemessen.

3.4. Infrarotabsorption

Die Absorption im infraroten Spektralbereich wurde mit dem Spektralphotometer "Perkin-Elmer 325" im Bereich von 300 bis 4000 cm^{-1} gemessen. Die Proben wurden zusammen mit Kaliumbromid fein verrieben und zu Tabletten gepreßt.

Spektren der mit Polyäthylen verpreßten Proben wurden im Fernen Infrarotbereich (10 bis 400 cm^{-1}) mit dem Fourier-Spektrometer "Beckman IR 720" aufgenommen. Um die Halbwertsbreiten der Schwingungslinien zu verringern, wurden die Tabletten mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Kühlmethode wird bei Eyring[50] ausführlich beschrieben.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$

Die Verbindung $(NH_4)_2SnF_6$ weist nach Knop et al[22] einen strukturellen Phasenübergang bei T_c = 100±10 K auf. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase wurde jedoch bisher noch nicht untersucht.

Wie weiter unten gezeigt wird, unterscheiden sich die Spektren des mit ReF_6^{2-} dotierten Kristalls ober- und unterhalb von T_c. Temperaturabhängige Absorptionsmessungen an den dotierten Kristallen bestätigen den Phasenübergang und ermöglichen eine genauere Bestimmung der Übergangstemperatur zu T_c = 90±4 K.

4.1.1. Schwingungsspektren

Die Diskussion der vibronischen Spektren von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ erfordert die Kenntnis der Schwingungen des Wirtskristalls und des Rheniumkomplexes. Die Ergebnisse der Infrarotspektren von $(NH_4)_2SnF_6$ und K_2ReF_6 in Abb. 14 bis 16 sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefaßt.

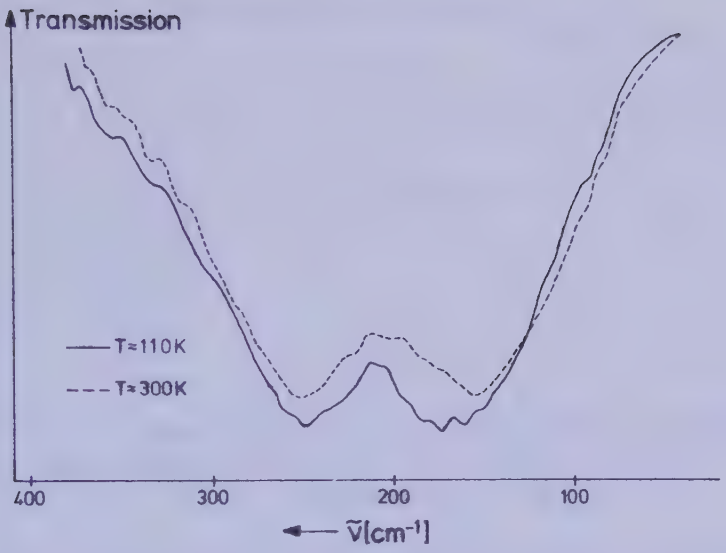

Abb. 14: Schwingungsspektrum von $(NH_4)_2SnF_6$ im Fernen Infrarot

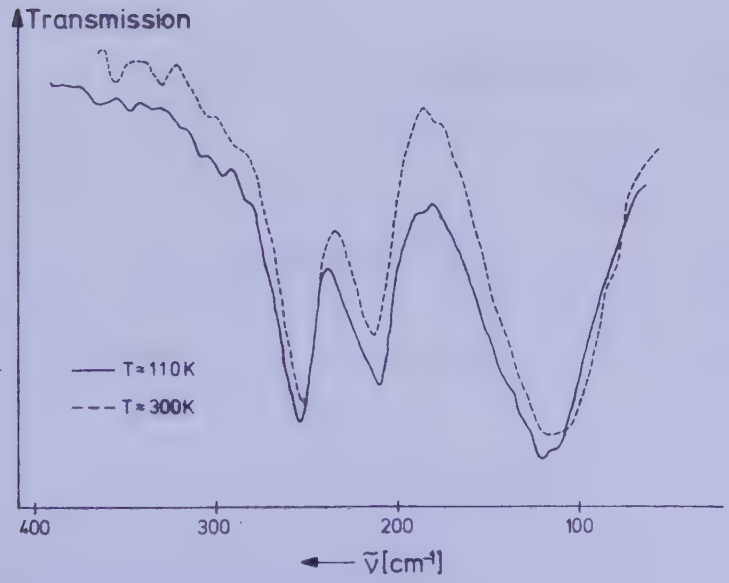

Abb. 15: Schwingungsspektrum von K_2ReF_6 im Fernen Infrarot

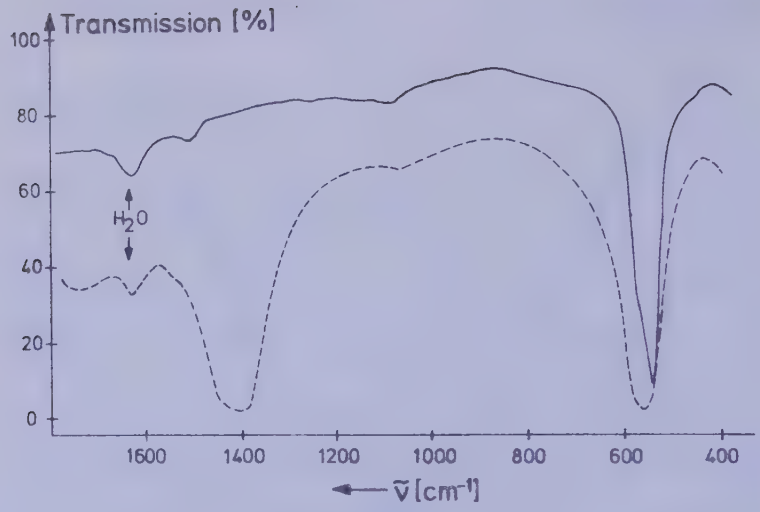

Abb. 16: Infrarotspektren von $(NH_4)_2SnF_6$ (---) und K_2ReF_6 (——) bei Raumtemperatur

Tabelle 10: Infrarotspektrum von $(NH_4)_2SnF_6$

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] T≈300 K	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] T≈110 K	Zuordnung	Literaturdaten
155	170	TO-Gitterschwingung	
250	250	ν_4	258 } für
560		ν_3	555;585 } $(NO)_2SnF_6$ [51]
1415		NH_4^+-Schwingung ν_4	≈ 1400 [24]

Tabelle 11: Infrarotspektrum von K_2ReF_6

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] T≈300 K	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] T≈100 K	Zuordnung	Lumineszenzdaten für Cs_2ReF_6 [4]
115	122	TO-Gitterschwingung	
214	211	ν_6	200
253	254	ν_4	255
543;574±5		ν_3	527

4.1.2. Vibronische Spektren bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs

Abb. 17 zeigt das Termschema des unverzerrten Komplexes ReF_6^{2-}.

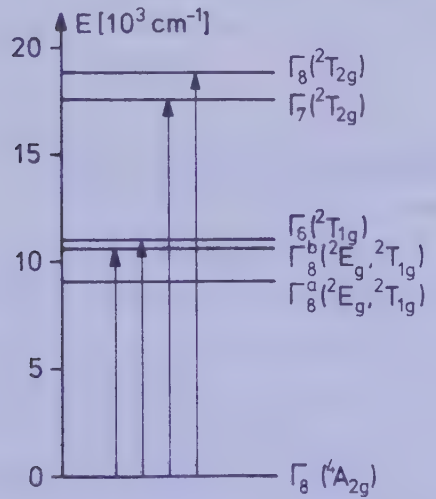

Abb. 17: Termschema von ReF_6^{2-}. Die Pfeile kennzeichnen die untersuchten Übergänge.

Die Energien[4,52] ändern sich geringfügig mit dem Wirtskristall bzw. dem Kation A^+ der reinen Verbindung A_2ReF_6.

Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ (Abb. 18)

Die Bandenpaare 10, 11 und 12, 13 werden wegen ihrer Intensitäten und energetischen Abstände zu den anderen Banden zwei Übergängen $\nu_{0-0}+\nu_3$ zugeordnet. Die Aufspaltung der Banden um etwa 6 cm^{-1} wird durch eine Aufspaltung der Schwingungen hervorgerufen, wie unten näher ausgeführt wird. Aus der Bandenlage von $\nu_{0-0}+\nu_3$ und der Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_3$ aus dem Infrarotspektrum (Tabelle 11) können zwei Nullphononen-Übergänge mit einem Abstand von 110 cm^{-1} (Banden 1 und 3) identifiziert werden. Die übrigen Banden werden mit Hilfe der Infrarotdaten anderen vibronischen Übergängen zugeordnet (Tabelle 12).

Im kubischen Wirtskristall Cs_2GeF_6, dotiert mit Re^{4+}, wird nur ein Nullphononen-Übergang beobachtet[4]. Die zweifache Entartung des Zustands $\Gamma_7(^2T_{2g})$, der in trigonaler Symmetrie mit $E_{1/2}$ bezeichnet wird, erklärt nicht die Existenz der beiden rein elektronischen Übergänge, da der Zustand kramersentartet ist. Die Intensität von Bande 1 wächst mit der Temperatur proportional zum Boltzmann-Faktor $e^{-\Delta E/kT}$, mit ΔE = 110 cm^{-1}. Daher wird die Differenz der Übergangsenergien nicht durch eine Überlagerung von Spektren der Rheniumkomplexe in zwei verschiedenen Umgebungen bewirkt, sondern durch die

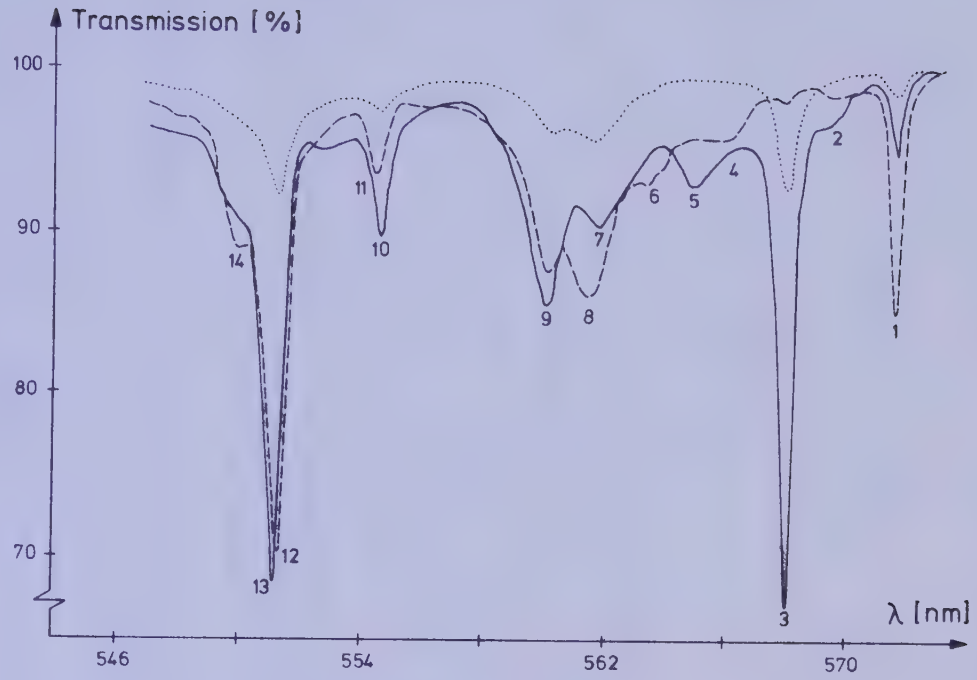

Abb. 18: Polarisiertes Spektrum des Übergangs nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T = 110 K; σ ---, π ——, α ···

Tabelle 12: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) der Banden von den Nullphononen-Übergängen und Zuordnungen. Übergang $\Gamma_8(^4A_{2g}) \rightarrow \Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T = 110 K

Nr.			Zuordnungen
	17497	17607	$= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-110	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$
2	60		akustische Gitterschwingungen
3	110	0	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$
4		60	akustische Gitterschwingungen
5	203		ν_6
6	249		ν_4
7		190	ν_6, e_u
8		203	ν_6, a_{1u}
9		245	ν_4
10	528		$T\nu_3$, a_{2u}
11	535		$T\nu_3$, e_u
12		532	$T\nu_3$, a_{2u}
13		537	$T\nu_3$, e_u
14		≈576	ν_1; $L\nu_3$; $T\nu_3$ + akust. Gitterschw.

L, T: Longitudinaler bzw. transversaler Zweig der Schwingungsdispersion

Aufspaltung des vierfach entarteten Grundzustands in die Zustände $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$.

Die Absorption im α-Spektrum ist geringer als die im σ- und π-Spektrum, da die Kristalle entlang der trigonalen Achse erheblich dünner sind als senkrecht zu ihr. Weil das α-Spektrum im Bereich der Nullphononen-Übergänge mit dem

π-Spektrum übereinstimmt, werden nach Abschnitt 2.1.7 die Banden 1 und 3 durch magnetische Dipolübergänge hervorgerufen. Bande 3 wird nur in π- und α-Polarisation beobachtet und ist daher nach den Auswahlregeln in Tabelle 2 (Abschnitt 2.1.7) dem Übergang $E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$ zuzuordnen. Entsprechend wird die in beiden Polarisationen auftretende Bande 1 durch den Übergang $E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$ hervorgerufen. Aus der Lage der Banden folgt, daß der Grundzustand $\Gamma_8(^4A_{2g})$ um 110 cm^{-1} aufspaltet und $E_{3/2}$ den neuen Grundzustand bildet.

Nicht nur die vierfach entarteten Elektronenzustände Γ_8, sondern auch die dreifach entarteten Schwingungen spalten bei der Symmetrie-Erniedrigung auf. Die Symmetrien der aufgespaltenen Schwingungen lassen sich aus der Polarisation der vibronischen Banden, die den Übergang $E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$ induzieren, und den Auswahlregeln in Tabelle 7 (Abschnitt 2.4) bestimmen: a_{1u}- und a_{2u}-Schwingungen induzieren σ-polarisierte Übergänge, und die durch e_u-Schwingungen induzierten Übergänge treten in beiden Polarisationsrichtungen auf. Alle aufgespaltenen vibronischen Banden des Übergangs $E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$ sind nach den Auswahlregeln in beiden Polarisationsrichtungen erlaubt und können daher mit Hilfe ihrer Polarisation allein nicht zugeordnet werden. Aber da die gleichen Schwingungen des Zustands $\Gamma_7(^2T_{2g})$ beide vibronischen Übergänge $E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}+\nu_i$ und $E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}+\nu_i$ induzieren, ist die Zuordnung der Schwingungen in beiden Fällen die gleiche.

Die relativ schwachen Übergänge 2, 4 und 14 werden durch

Phononen mit Wellenvektoren ungleich Null induziert (siehe Abschnitt 2.4.1).

Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$

Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Die, verglichen mit den oben behandelten Übergängen, geringen Intensitäten und die relativ hohen Schwingungsfrequenzen von ReF_6^{2-} führen dazu, daß die Progression $\nu_{0-0}+\nu_1+\nu_i$ von $\Gamma_7(^2T_{2g})$ eine vergleichbare Intensität wie die stärksten Banden von $\Gamma_8(^2T_{2g})$ aufweist und im gleichen Spektralbereich liegt. Die Überlagerung der Banden erschwert die Zuordnung. Sie wurde daher durch den Vergleich des Spektrums mit dem

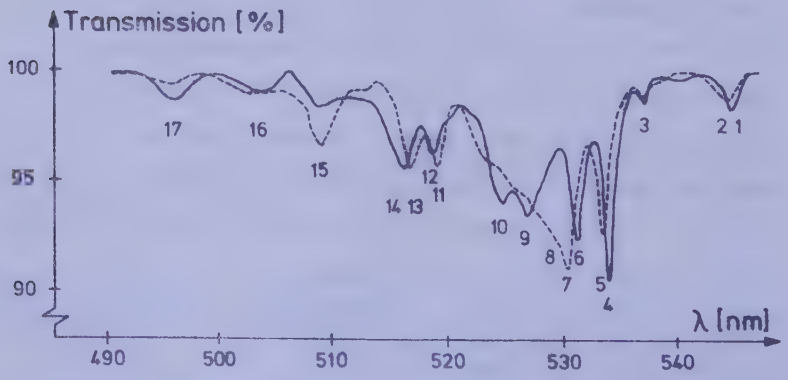

Abb. 19: Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T = 110 K; σ ---, π ——

Tabelle 13: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) der Banden von den Nullphononen-Übergängen und Zuordnungen zum Spektrum in Abb. 19

Nr.	$\Gamma_7(^2T_{2g})$		$\Gamma_8(^2T_{2g})$		Zuordnungen
	17497	17607	18741	18819	$= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1,2		742;755			$\nu_2+\nu_6$
3	1115				$\nu_1+T\nu_3$
4		1116			$\nu_1+T\nu_3$
5			0	-78	$E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$
6			78	0	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$
7	≈1347				NH_4^+-Schwingung ν_4
8			≈175		ν_6
9		1364	230		NH_4^+-Schwingung ν_4; ν_4
10				231	ν_4
11			516		$T\nu_3$, e_u
12		1661	527		$2\nu_1+T\nu_3$; $T\nu_3$, a_{2u}
13				526	$T\nu_3$
14				560	$L\nu_3$?
15				827	$\nu_1+\nu_4$
16			1115		$\nu_1+T\nu_3$
17				1356	NH_4^+-Schwingung ν_4

des unverzerrten Komplexes im kubischen Wirtskristall Cs_2GeF_6[4] durchgeführt.

Die Banden 11 bis 14 werden den Übergängen $\nu_{0-0}+\nu_3$ zugeordnet. Die zugehörigen Nullphononen-Übergänge, berechnet mit der Schwingungsfrequenz von ν_3, liegen im Bereich der Banden 4 bis 7. Die Banden 4 und 7 werden aufgrund ihrer Lage und

Intensität vibronischen Übergängen nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ und die Banden 5 und 6 den rein elektronischen Übergängen aus dem Grundzustand $E_{3/2}$ in den aufgespaltenen Zustand $\Gamma_8(^2T_{2g})$ zugeordnet. Bande 6 ist π-polarisiert; zusammen mit der bekannten Grundzustandsaufspaltung folgt daher, daß der Zustand $E_{1/2}$ von $\Gamma_8(^2T_{2g})$ höher als $E_{3/2}$ liegt. Nach den Auswahlregeln (Abschnitt 2.1.7) ist der Übergang aus dem Grundzustand zum zweiten Spaltterm von $\Gamma_8(^2T_{2g})$ (Symmetrie $E_{3/2}$) σ-polarisiert und somit der Bande 5 zuzuordnen. Die Aufspaltung von $\Gamma_8(^2T_{2g})$ beträgt also 78 cm^{-1}. Die Übergänge aus dem höheren Spaltterm des Grundzustands sind wegen der geringeren thermischen Besetzung weniger intensiv und werden von anderen Banden überlagert.

Der energetische Abstand von 11 cm^{-1} der Banden 11 und 12 wird der Aufspaltung der Schwingung $\nu_3(t_{1u})$ in Schwingungen der Symmetrien a_{2u} und e_u zugeschrieben. Die Polarisation der Banden führt zusammen mit den Auswahlregeln in Tabelle 7 (Abschnitt 2.4) auf die Zuordnung der beiden Banden. Im Gegensatz dazu ist die Aufspaltung des Bandenpaars 13, 14 zu groß, um die gleiche Ursache zu haben. Die Differenz von 34 cm^{-1} ist typisch für den energetischen Abstand der longitudinalen und transversalen Schwingungsdispersionszweige von ν_3 bei $\vec{k} \approx 0$ (siehe Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$). Gegen diese Zuordnung spricht die etwa gleiche Intensität der Banden 13 und 14, denn nach Durocher und Dorain[30] sind die dem longitudinalen Zweig zugeordneten vibronischen Banden deutlich schwächer.

Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$

Ein Vergleich des Spektrums mit dem von Re^{4+} im kubischen Wirtskristall Cs_2GeF_6[4] führt auf die Zuordnung der intensiveren Banden in Tabelle 14. Wie im kubischen Komplex[4] sind die schwingungslosen Übergänge nicht sichtbar; ihre Energien wurden aus den vibronischen Banden und den Grundzustands-Schwingungsfrequenzen näherungsweise bestimmt.

Im Gegensatz zum Spektrum von Re^{4+} in kubischer Umgebung spaltet der vibronische Übergang $\nu_{0-0}+\nu_3$ auf, und zwar um 59 cm^{-1} (Banden 5 und 6). Vergleicht man diese Bandenaufspaltung mit der Aufspaltung von etwa 5 cm^{-1} der entsprechenden Bande des Übergangs nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$, so ist sie zu groß, um durch eine Aufspaltung der Schwingungsfrequenz hervorgerufen zu werden. Andererseits kann sie nicht auf eine Aufspaltung

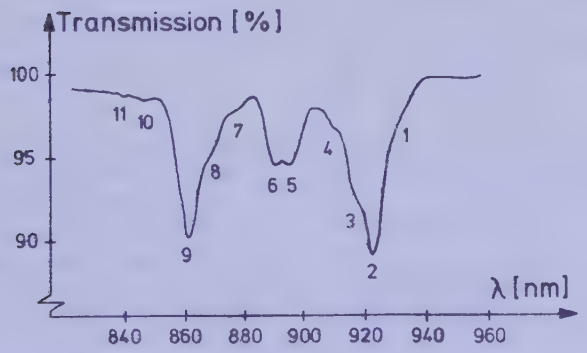

Abb. 20: Spektrum von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T = 110 K mit den Übergängen nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$

Tabelle 14: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen der Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T = 110 K

Nr.	$\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$		$\Gamma_6(^2T_{1g})$		Zuordnungen
	10525±10	10635±10	11250±10	11360±10	$= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	≈215				ν_6
2		198			ν_6
3		≈265			ν_4
4	≈485	≈375			?
5		529			ν_3
6		588			?
7				40	akust. Gitterschwingungen
8			244		ν_4
9				246	ν_4
10				≈458	?
11				≈545	ν_3

des Elektronenzustands $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ zurückgeführt werden, da die Banden 2 ($\nu_{0-0}+\nu_6$) und 3 ($\nu_{0-0}+\nu_4$) keine Aufspaltung von etwa 60 cm^{-1} zeigen.

Die Schultern (Banden 1 und 8) an den intensivsten Banden sind vibronische Übergänge aus dem höherenergetischen Spaltterm des Grundzustands, wie ihre relativen Intensitäten und die Wellenzahlabstände zu den Hauptbanden zeigen.

Ähnlich wie bei dem unverzerrten Komplex[4] hat Bande 11,

die dem Übergang $\nu_{0-0}(\Gamma_6(^2T_{1g}))+\nu_3$ zugeordnet wird, eine sehr geringe Intensität.

Aus den Halbwertsbreiten der Banden folgt, daß die Aufspaltung des Zustands $\Gamma_8^b(^2E_g,^2T_{1g})$ kleiner als 20 cm^{-1} ist.

Die Zuordnungen sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

4.1.3. Vibronische Spektren bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs

Der Phasenübergang bewirkt, abgesehen vom Verschwinden der Polarisation, nur geringe Änderungen in den vibronischen Spektren. Daher wird angenommen, daß sich die Geometrie des Rheniumkomplexes beim Phasenübergang von $(NH_4)_2SnF_6$ ebenfalls nur wenig ändert.

Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$

Im Vergleich zur Hochtemperaturphase sind alle Banden um etwa 30 cm^{-1} verschoben.

Tabelle 15 enthält die Zuordnung der Banden.

Da die Intensität von Bande 1 mit steigender Temperatur anwächst, ist die Energiedifferenz der Nullphononen-Banden

Tabelle 15: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$

Nr.	≈17528	17638	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	≈-110	ν_{0-0}
2	≈110	0	ν_{0-0}
3		≈66	akustische Gitterschw.
4		≈140	optische Gitterschw.
5		184	ν_6
6		245	ν_4
7	≈537		$T\nu_3$
8		479	?
9		535	$T\nu_3$
10		580	ν_1; $L\nu_3$; $T\nu_3$ + akust. Sch

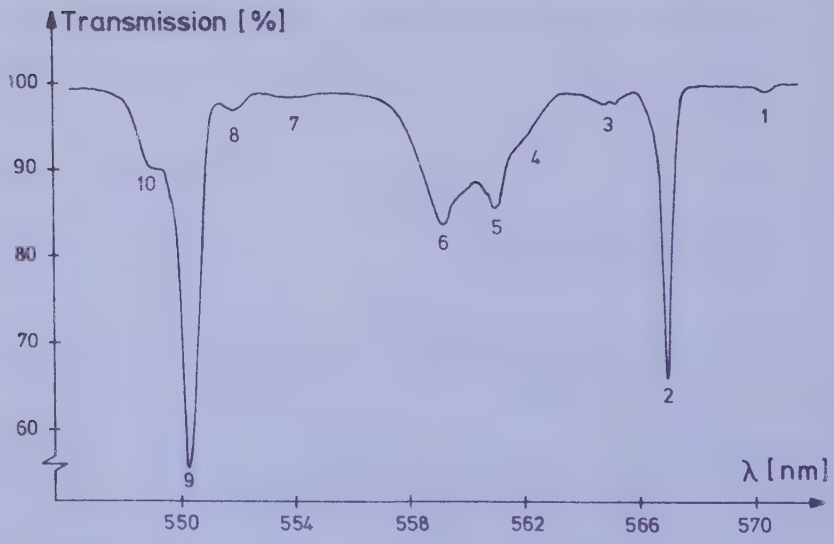

Abb. 21: Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 30 K

1 und 2 auf die Grundzustandsaufspaltung zurückzuführen. Anders als im Hochtemperaturspektrum wurden keine Aufspaltungen der vibronischen Banden gefunden. Allerdings können bei unterschiedlich polarisierten Banden erheblich kleinere Aufspaltungen gemessen werden als bei unpolarisierten Banden.

Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$

Auch das Spektrum dieses Übergangs ähnelt dem in der Hochtemperaturphase, abgesehen von den deutlich geringeren Halbwertsbreiten. Die Verschiebung der beiden Nullphononen-Übergänge zu höheren Energien beträgt hier nur 15 bzw. 25 cm^{-1}. Die Banden werden in Tabelle 16 zugeordnet.

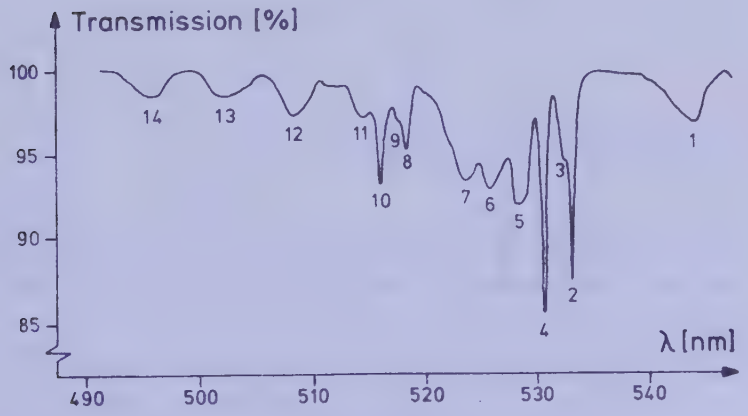

Abb. 22: Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 30 K

Tabelle 16: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen zum Spektrum in Abb. 22

Nr.	$\Gamma_7(^2T_{2g})$	$\Gamma_8(^2T_{2g})$		Zuordnungen
	17638	18756	18844	$= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	≈732			$\nu_2+\nu_6$
2	1118	0	-88	$\nu_1+T\nu_3$; ν_{0-0}
3	1146			$2\nu_1$; $\nu_1+L\nu_3$; $\nu_1+T\nu_3$+ akustische Gitterschw.
4		88	0	ν_{0-0}
5		≈165		ν_6
6		255	167	ν_4; ν_6
7			242	ν_4
8		535		$T\nu_3$
9		≈561		ν_1; $L\nu_3$; $T\nu_3$+ ak. Gitterschw.
10			535	$T\nu_3$
11			≈592	ν_1; $L\nu_3$; $T\nu_3$+ ak. Gitterschw.
12			815	$\nu_1+\nu_4$
13		1118		$\nu_1+T\nu_3$
14			≈1335	NH_4^+-Schwingung ν_4

Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$

Die Übergangsenergien verschieben sich wie in den zuvor genannten Übergängen um etwa 20 bis 30 cm^{-1} relativ zum Spektrum bei T = 110 K.

4.2. $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ und $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$

4.2.1. Schwingungsspektren

Die Ergebnisse der Schwingungsspektren von $OsCl_6^{2-}$, $ReCl_6^{2-}$ und $(MA)_2SnCl_6$ sind in den Tabellen 17, 18 und 19 zusammengefaßt.

Die Banden von $(MA)_2SnCl_6$ mit niedrigen Wellenzahlen wurden durch Vergleich mit Perisons Daten[54] den Schwingungen des $SnCl_6^{2-}$-Oktaeders sowie der transversalen optischen Gitterschwingung (TO) zugeordnet. Die dreifach entarteten Oktaederschwingungen spalten durch die trigonale Verzerrung um etwa 10 cm^{-1} auf.

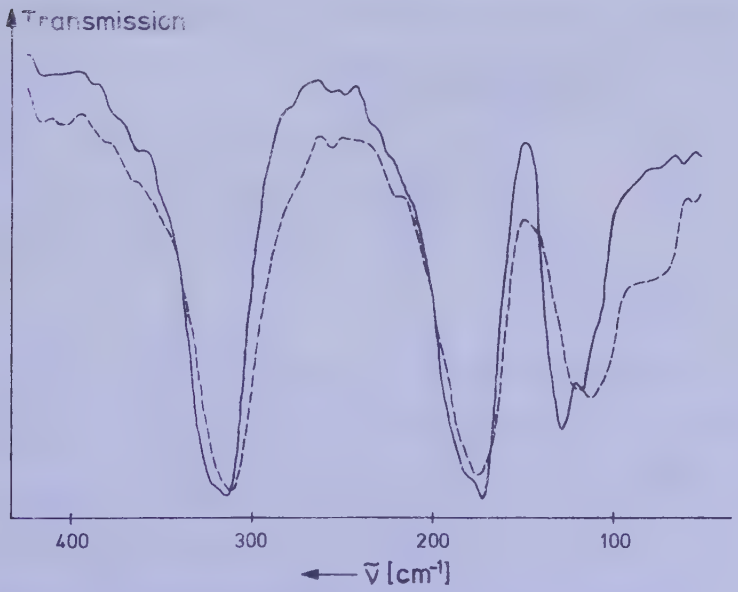

Abb. 23: Schwingungsspektrum von $(MA)_2SnCl_6$ im Fernen Infrarot. —— T ≈ 100 K, --- T ≈ 300 K

Tabelle 17: Grundzustands-Schwingungsfrequenzen von $OsCl_6^{2-}$ und $ReCl_6^{2-}$, gemessen an reinen und dotierten Kristallen sowie Lösungen

Schwingung (kubische Notation)	Wellenzahl [cm^{-1}] $OsCl_6^{2-}$	$ReCl_6^{2-}$
$\nu_1(a_{1g})$	346[8], 354[5]	351[5], 359[29]
$\nu_2(e_g)$	274[8], 269[5]	272[5], 302[29]
$\nu_3(t_{1u})$	314[8], 325[5]	317[5], 320[29]
$\nu_4(t_{1u})$	177[8], 178[5]	176[5], 166[29]
$\nu_5(t_{2g})$	165[8], 171[5]	180[5], 172[29]
$\nu_6(t_{2u})$	131[53]	129[2]

Tabelle 18: Banden von $(MA)_2SnCl_6$ im Fernen Infrarot

Wellenzahl [cm^{-1}] T≈300 K	T≈100 K	Zuordnung	Literaturwerte[54] T ≈ 300 K
113;123	117;128	TO-Gitterschwingung	110
175	172;184	ν_4	168
311;320	313;323	ν_3	309

Die Banden mit Wellenzahlen von 400 bis 2000 cm^{-1} wurden durch Vergleich mit Ramandaten von MA^+ in Lösung[55] und IR-Daten der drei festen Phasen von Methylammoniumchlorid[25] den internen Schwingungen des Methylammonium-Kations zugeordnet. Unklar bleibt die Zuordnung der Banden 5 und 6: Nur eine der Banden kann der zweifach entarteten Schwingung ν_{10} zugeordnet werden, denn die Entartungen der MA^+-Schwingungen

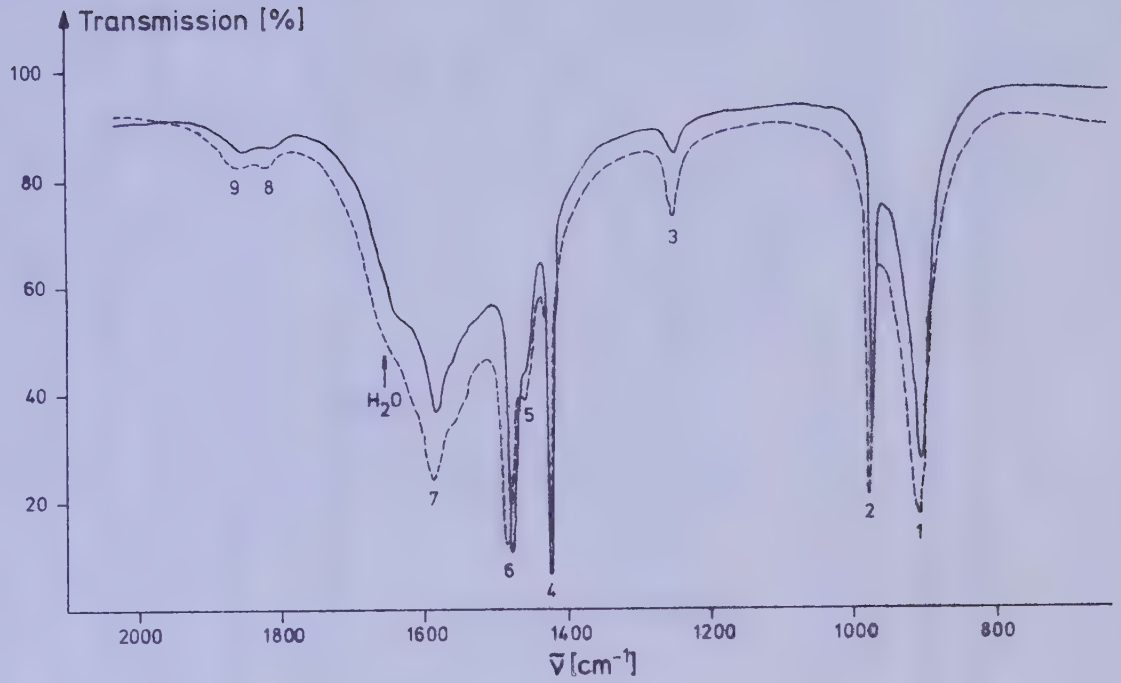

Abb. 24: Infrarot-Spektrum von $(MA)_2SnCl_6$ (---) und $(MA)_2SnBr_6$ (——) bei Raumtemperatur

bleiben nach Abschnitt 2.3.5 im Kristall $(MA)_2SnCl_6$ erhalten. Die schwache Bande 9 ist vermutlich einer Kombinationsschwingung zuzuordnen.

Tabelle 19: Banden in den Infrarotspektren von $(MA)_2SnCl_6$ und $(MA)_2SnBr_6$ bei Raumtemperatur

Nr.	Wellenzahl [cm^{-1}] $(MA)_2SnCl_6$	$(MA)_2SnBr_6$	Zuordnung	Literaturwerte Ramandaten[55]	IR-Daten[25]
1	908	904	ν_{12}		926 - 963
2	976	972	ν_5	998	996 - 1003
3	1248	1247	ν_{11}	1271	1265 - 1282
4	1420	1421	ν_4	1426	1416 - 1428
5	1455	1455	ν_{10} ?	1466	1456 - 1483
6	1478	1474			
7	1582	1577	ν_9	1620±40	1580 - 1623
8	≈1815	≈1815	$2\nu_{12}$		1900 - 1906
9	≈1855	≈1855	?		

4.2.2. Vibronische Spektren von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$

Die polarisierten vibronischen Spektren des Übergangs $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$, dessen Energie etwa 17000 cm^{-1} beträgt[56], sind in Abb. 25 a und b dargestellt; Tabelle 20 enthält die Zuordnung der Banden. Alle Banden sind wegen der Übereinstimmung von σ- und α-Spektrum auf elektrische Dipolübergänge zurückzuführen.

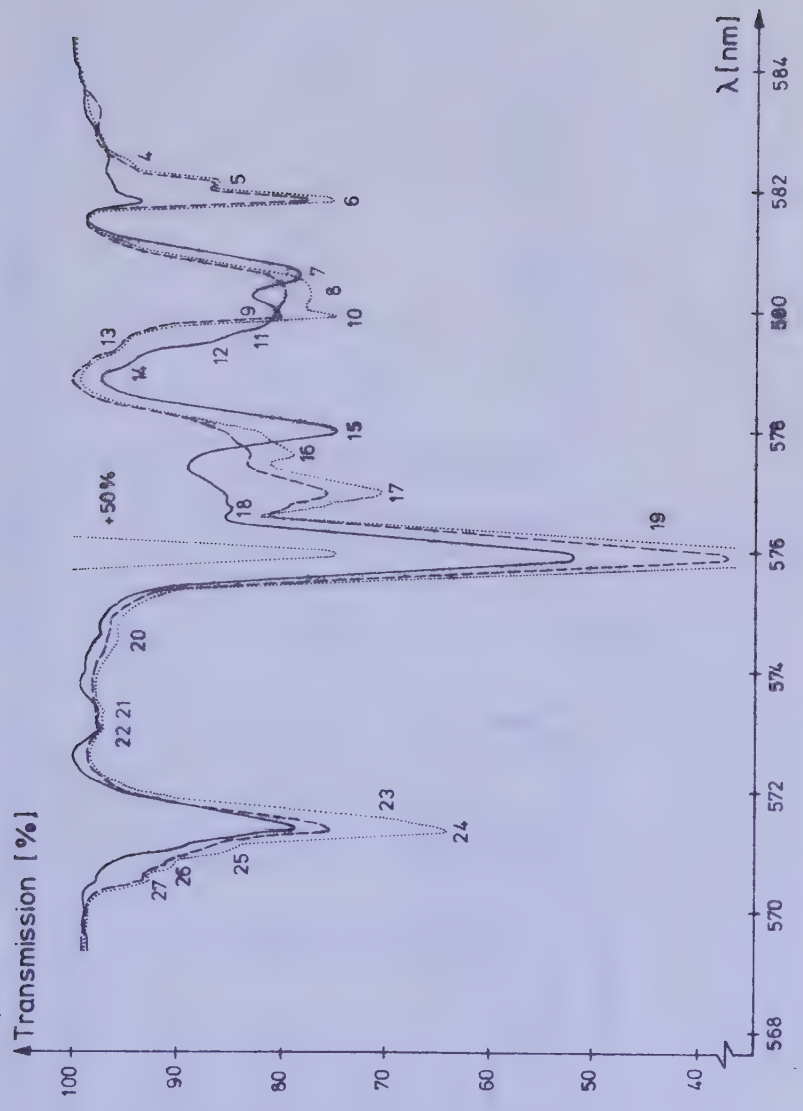

Abb. 25: Polarisiertes Spektrum des Übergangs $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Bereich der intensiven Banden; σ ---, π ——, α ···

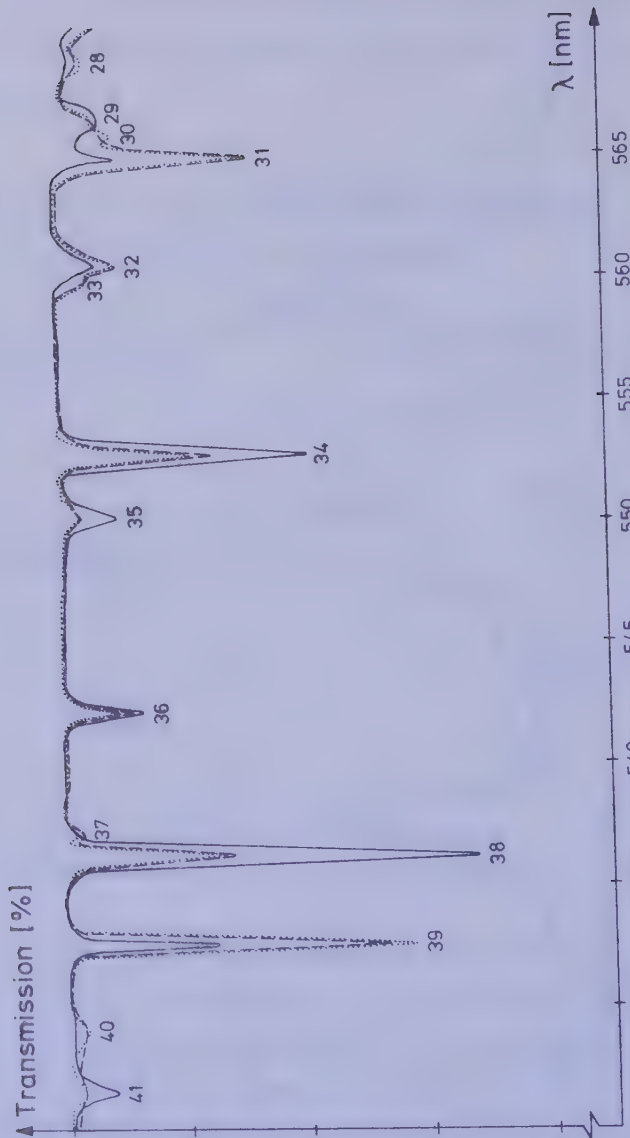

Abb. 25 b: Bereich der schwachen Banden; σ ---, π ——, α ···

Tabelle 20: Energiedifferenzen $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen zum Übergang $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$; $\tilde{\nu}_{0-0} = 17187\ cm^{-1}$

Nr.	$\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$	Zuordnung	Nr.	$\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$	Zuordnung
1	-169*	$-\nu_4$	25,26	323;331	$L\nu_3$
2	-153*	$-\nu_6$	27	338	ν_1
3	-28*	-(akust. Gitterschw.)	28	378	ν_1 + akust. Gitterschw.
4	-20	?	29	456	ν_1 + opt. Gitterschw. (TO)
5	-8	ν_{0-0}	30	481	$\nu_1+T\nu_6$
6	0	ν_{0-0}	31	509	$\nu_1+\nu_4$
7-9	36;48;54	akust. Gitterschw.	32	648	$\nu_1+T\nu_3$
10	56	Rotat.-Schwingung	33	670	$2\nu_1$
11-14	60;71;75;81	akust. Gitterschw.	34	903	MA^+-Schwingung ν_{12}
15,16	114;124	opt. Gitterschw. (TO)	35	978	MA^+-Schwingung ν_5
17	144	$T\nu_6$; LO-Gitterschw.	36	1246	MA^+-Schwingung ν_{11}
18	151	$L\nu_6$	37	1418	MA^+-Schwingung ν_4
19	175	ν_4	38	1452	MA^+-Schwingung ν_{10}
20	221	ν_4 + akust. Gitterschw.	39	1592	MA^+-Schwingung ν_9
21,22	252;262	ν_2	40	1716	?
23	307	$T\nu_3$, mit Bande 5 als Nullphononen-Übergang	41	1806	MA^+-Oberton $2\nu_{12}$
24	313	$T\nu_3$	* : Heiße Banden bei T = 90 K		

Der Nullphononen-Übergang ergibt sich aus der spiegelbildlichen Lage der vibronischen Banden 7, 17, 19 und der bei T = 90 K gemessenen heißen Banden 1 bis 3 zu etwa 17190 cm^{-1}. Daher werden Bande 6 und ihre Schulter (Bande 5) dem rein elektronischen Übergang zugeordnet.

Diese Bande zusammen mit ihrer niederenergetischen Schulter wird auch im Spektrum von $K_2PtCl_6:Os^{4+}$ beobachtet[57]. Die Stärke des Übergangs ist in beiden Fällen unerwartet hoch, denn der rein elektronische Übergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ eines Moleküls der Symmetrie O_h oder D_{3d} ist weder für einen elektrischen noch magnetischen Dipolübergang noch für einen elektrischen Quadrupolübergang erlaubt. Das Auftreten der Banden wird auf Verzerrungen des Gitters durch das Fremdmolekül $OsCl_6^{2-}$ zurückgeführt[57].

Die Schulter (Bande 5) wird in der Literatur dem Nullphononen-Übergang zum elektronischen Zustand $\Gamma_3(^5E_g)$ der höheren Konfiguration $t_{2g}^3 e_g$ zugeordnet[57]. Eine solche Änderung der Konfiguration läßt jedoch eher eine breite Bande als eine schmale Linie erwarten. Ähnliche Aufspaltungen von Nullphononen-Linien der dotierten Komplexe $RuCl_6^{2-}$[58], $IrCl_6^{2-}$[59] und $ReCl_6^{2-}$[60] werden mit einer teilweisen Hydrolysierung[58], geometrischen Größendifferenzen zwischen Wirts- und Gastkomplex[59,60], einer Wechselwirkung der Gastkomplexe miteinander (Paarspektren)[59] und zufälligen mikroskopischen Gitterverzerrungen[59] zu erklären versucht. Auch im vorliegenden Fall kann keine eindeutige Erklärung für die

Existenz der Bande 5 gegeben werden.

Der vibronische Übergang $\nu_{0-0}+\nu_6(t_{2u})$ ist im unverzerrten Komplex verboten, denn nach den Symmetrie-Auswahlregeln induzieren nur Schwingungen der Symmetrie t_{1u} vibronische Übergänge $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$. In D_{3d}-Symmetrie spaltet die Schwingung ν_6 in Anteile der Symmetrien a_{1u} und e_u auf, und der Übergang ist für e_u erlaubt und σ-polarisiert; Bande 17 wird ihm zugeordnet.

Ein Vergleich mit der für K_2ReCl_6 berechneten Zustandsdichte[30] ermöglicht die Zuordnung der transversalen und longitudinalen Schwingungszweige zu den vibronischen Banden. Eine sehr scharfe Linie bei $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0} \approx 60\ cm^{-1}$ ist nach Durocher und Dorain[30] einem vibronischen Übergang zuzuordnen, der durch die Rotationsschwingung des Oktaeders (Symmetrie t_{1g} in O_h) induziert wird. Ohne Einfluß des Gitters ist aufgrund der geraden Parität ein solcher elektrischer Dipolübergang auch in trigonaler Symmetrie verboten. Die sehr schmale Bande 10 wird diesem Übergang zugeordnet. Dafür spricht neben der Halbwertsbreite und der Bandenlage die von Probe zu Probe unterschiedliche Intensität. Sie deutet auf einen verbotenen Übergang hin, der erst durch Gitterverzerrungen Intensität erhält.

4.2.3. Vibronische Spektren von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$

Abb. 26 zeigt das Termschema des unverzerrten Komplexes $ReCl_6^{2-}$. Die Energien[60,61] ändern sich geringfügig mit dem Wirtskristall bzw. dem Kation A^+ der reinen Verbindung A_2ReCl_6.

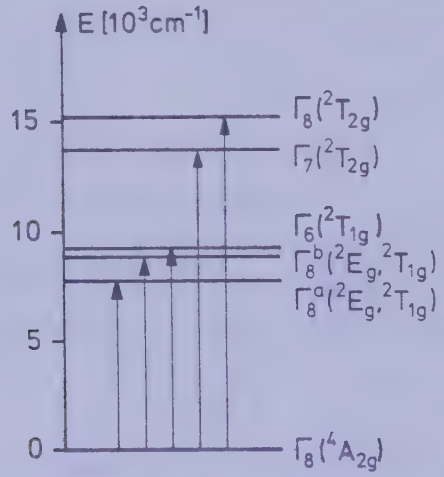

Abb. 26: Termschema von $ReCl_6^{2-}$. Die Pfeile kennzeichnen die untersuchten Übergänge.

Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$

Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Der Wellenzahlabstand der Banden 1 und 2 von den vibronischen Übergängen $\nu_{0-0}+\nu_3$ (Banden 15 und 16) stimmt ungefähr mit der Grundzustands-Schwingungsfrequenz von ν_3 (Tabelle 17) überein

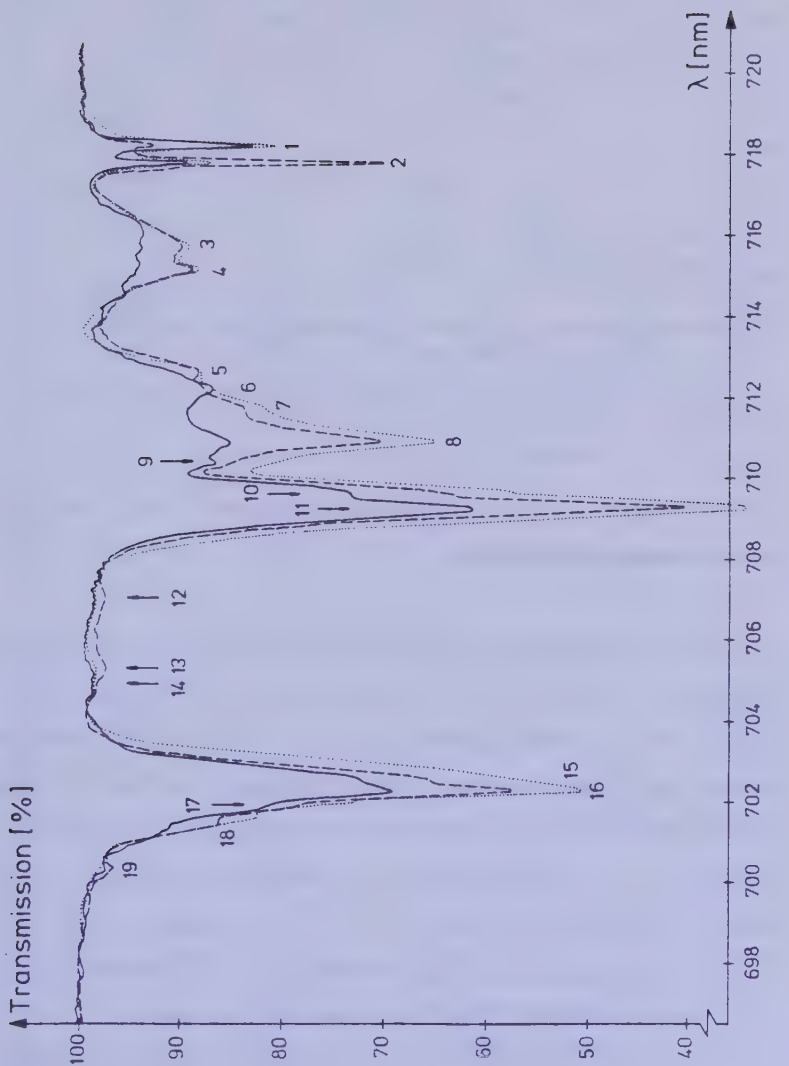

Abb. 27: Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Bereich der intensiven Banden;
σ ---, π ——, α ...

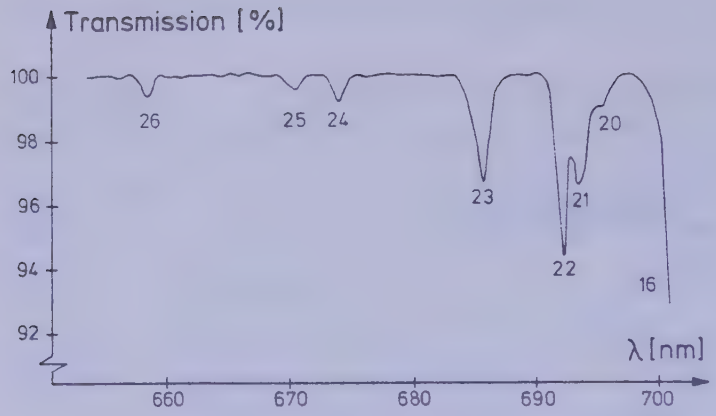

Abb. 27 b: Bereich der schwachen Banden, α-polarisiert

und bestätigt so die Zuordnung der Banden 1 und 2 zu den Nullphononen-Übergängen.

Die Übereinstimmung von π- und α-Spektrum bei den Nullphononenbanden und des σ- und α-Spektrums bei den vibronischen Banden bedeutet nach Abschnitt 2.1.7, daß die Nullphononen-Banden durch magnetische und die vibronischen Banden durch elektrische Dipolübergänge hervorgerufen werden. Da die Intensität von Bande 1 mit der Temperatur ansteigt, ist die energetische Differenz von 8,7 cm^{-1} der Banden 1 und 2 auf eine Aufspaltung des Grundzustands in die Zustände $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ zurückzuführen. Die Polarisation der Banden 1 und 2 zeigt, daß der Zustand $E_{1/2}$ tiefer liegt. Nach den Auswahlregeln in Tabelle 2 (Abschnitt 2.1.7) sollte Bande 1 vollständig π-polarisiert sein. Da der Komplex $OsCl_6^{2-}$ den Wirtskristall verzerrt, ist dieses Verhalten auch beim geometrisch

Tabelle 21: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$

Nr.	13924,7	13933,4	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-8,7	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$
2	8,7	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$
3	46	38	akust. Gitterschwingungen
4		49	
5	108	99	optische Gitterschw. (TO)
6	116	108	
7		115	
8	140	132	opt. Gitterschw. (LO); ν_6
9		144	opt. Gitterschw. (LO)
10	167		ν_4
11		166	ν_4
12		212	ν_4 + akust. Gitterschw.
13	254		ν_2
14		251	ν_2
15	308		$T\nu_3$
16		306	$T\nu_3$
17	324		$L\nu_3$
18		324	$L\nu_3$
19		344	ν_1
20		445	ν_1 + opt. Gitterschw. (TO)
21		480	$\nu_1+\nu_6$
22		511	$\nu_1+\nu_4$
23		652	$\nu_1+T\nu_3$
24		907	MA^+-Schwingung ν_{12}
25		987	MA^+-Schwingung ν_5
26		1253	MA^+-Schwingung ν_{11}
27*	1799		MA^+-Schwingung $2\nu_{12}$
28*		1797	MA^+-Schwingung $2\nu_{12}$

*: Die Banden 27 und 28 sind in Abb. 28 b dargestellt.

ähnlichen Rheniumkomplex zu erwarten und erklärt den σ-Anteil dieser Bande. Nach den Auswahlregeln ist ferner ein elektrischer Quadrupolübergang erlaubt, der möglicherweise zur σ-Polarisation beiträgt.

Die Banden 10 und 11 werden dem vibronischen Übergang $\nu_{0-0}+\nu_4$ zugeordnet. Im Bereich der Banden 5 bis 9 werden Übergänge erwartet, die durch die Schwingung ν_6 von $ReCl_6^{2-}$ und durch optische Gitterschwingungen induziert werden. Nach Wernicke[2] hat die Schwingung ν_6 eine Wellenzahl von ungefähr 130 cm^{-1}; nach Tabelle 18 liegt die durch die niedrige Symmetrie aufgespaltene transversale optische Gittermode (TO) bei 117 und 128 cm^{-1}. Die Intensität von Bande 8 und ihr Abstand von den Nullphononen-Übergängen weist auf die Schwingung ν_6 von $ReCl_6^{2-}$ hin, die den Übergang aus dem Grundzustand $E_{1/2}$ induziert. Gitterschwingungen induzieren in vibronischen Spektren dotierter Kristalle im allgemeinen weniger intensive Übergänge. Daher werden die Banden 5, 6 und 7 der aufgespaltenen TO-Gitterschwingung zugeordnet. Nach Durocher und Dorain[30] sind für Übergänge mit LO-Schwingungen schwächere Banden zu erwarten, sie werden den Banden 8 und 9 zugeordnet.

Die Intensität, die Bandenform und die Lage der Banden 3 und 4 führen auf die Zuordnung zu akustischen Gitterschwingungen[30]. Der Einfluß des Gitters zeigt sich auch im Auftreten der schwachen Banden 13, 14 und 19, die den geraden Oktaederschwingungen $\nu_2(e_g)$ und $\nu_1(a_{1g})$ zuzuordnen sind. Sie können im inversionssymmetrischen Komplex nur auftreten, wenn

Phononen mit Wellenvektoren ungleich Null die Übergänge induzieren[30]. Die höherfrequenten schwachen Schultern von Bande 16 werden nach Durocher und Dorain[30] dem longitudinalen Zweig der Schwingung ν_3 zugeordnet. Daß es sich um Kombinationen von ν_3 mit akustischen Gittermoden handelt, wie häufig angenommen wird[1,2,61], ist nicht auszuschließen, aber wenig wahrscheinlich, da die Zustandsdichte der Gittermoden im Bereich von etwa 20 cm^{-1} einerseits relativ gering ist, andererseits einen breiten, kontinuierlichen Verlauf hat und daher nicht zu linienartigen Banden wie 17 und 18 führen kann.

Die höherfrequenten schwachen Banden werden einer Progression des bisher erläuterten Spektrums in der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 und internen Schwingungen des Methylammonium-Kations zugeordnet. Die aus der Progression zu 346±2 cm^{-1} berechnete Schwingungswellenzahl von ν_1 bestätigt die Zuordnung von Bande 19 zu ν_1.

Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$

Die Absorptionsspektren zeigen schwächere Banden als die des Übergangs nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$. Die Zuordnung erfolgte wegen der großen Ähnlichkeit durch den Vergleich der beiden Spektren untereinander und mit dem polarisierten Spektrum der Probe bei einer Temperatur von 1,9 K (Abb. 29), bei der der obere Spaltterm des Grundzustands thermisch fast nicht mehr besetzt ist (Besetzungswahrscheinlichkeit $\approx 10^{-3}$). Die schwachen Banden bei 635,7 nm gehören zum Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$.

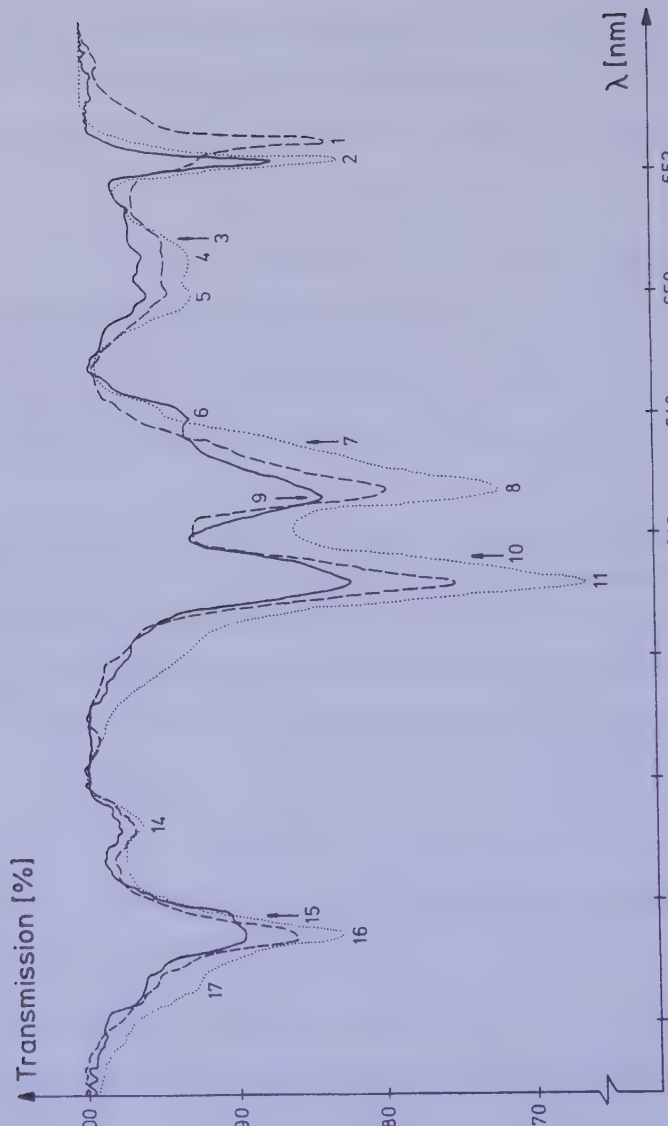

Abb. 28: Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Bereich der intensiven Banden; σ ---, π ——, α ···

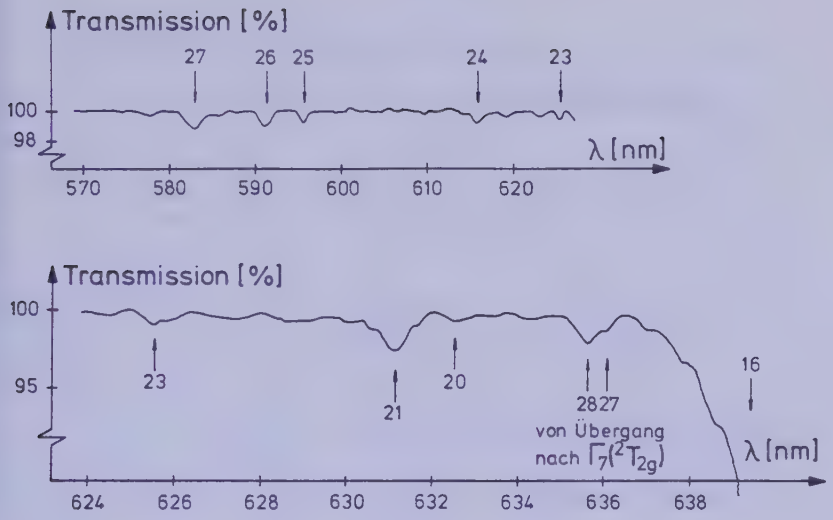

Abb. 28 b: Bereich der schwachen Banden (α-Spektrum)

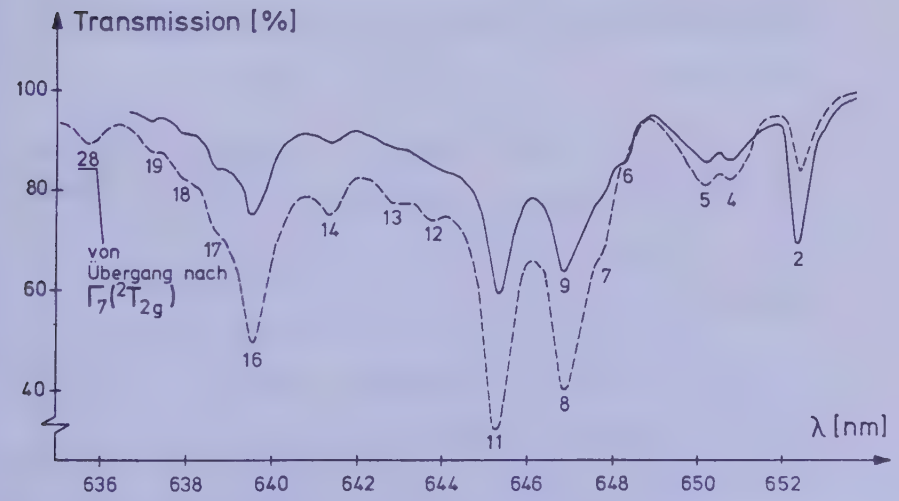

Abb. 29: Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ bei T = 1,9 K; Teil a: Bereich der intensiven Banden; σ ---, π ——

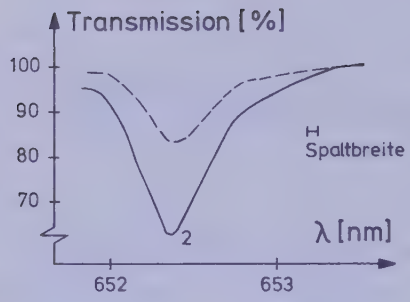

Abb. 29 b: Nullphononen-Übergang; σ ---, π ——

Die Polarisation der Spektren zeigt wie beim vorigen Übergang, daß es sich bei den Nullphononen-Übergängen um magnetische und bei den übrigen Banden um elektrische Dipolübergänge handelt.

Der vierfach entartete Zustand $\Gamma_8(^2T_{2g})$ spaltet unter dem Einfluß des trigonalen Ligandenfeldes aus Symmetriegründen auf. Die Aufspaltung konnte jedoch bei etwa 20 K nicht gemessen werden. Um die Halbwertsbreiten der Banden, die bei diesem Übergang stark von der Temperatur abhängen, zu verringern, wurden die dotierten Kristalle auf 1,9 K gekühlt. Abb. 29 zeigt das polarisierte Spektrum. Trotz der geringeren Halbwertsbreite ist keine Aufspaltung der schmalsten Bande, des Nullphononen-Übergangs, zu erkennen. Aus der Halbwertsbreite der Bande folgt, daß die Aufspaltung von $\Gamma_8(^2T_{2g})$ kleiner als 1,5 cm^{-1} ist.

Tabelle 22: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$

Nr.	15324,1 T ≈ 20 K	15332,4	15329,6 T = 1,9 K	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-8,3		$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
2	8,3	0	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
3	38			
4		36	39	akustische Gitterschwing.
5		51	51	
6		99	97	optische Gitterschwing.
7		110	≈107	
8		129	129	ν_6
9		132	131	ν_6
10	≈168			ν_4
11		166	167	ν_4
12			205	ν_4 + akustische Gitterschw.
13			228	?
14		≈262	259	ν_2
15	305			$T\nu_3$
16		306	305	$T\nu_3$
17		≈332	≈327	$L\nu_3$
18			347	ν_1
19			365	?
20		480	477	$\nu_1+\nu_6$
21		513	514	$\nu_1+\nu_4$
22			573	ν_1 + Bande 13
23		655	651	$\nu_1+\nu_3$
24		906		MA^+-Schwingung ν_{12}
25		1456		MA^+-Schwingung ν_{10}
26		1591		MA^+-Schwingung ν_9
27		1825		MA^+-Schwingung $2\nu_{12}$

Die Banden mit ihren Wellenzahlen und Zuordnungen sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Auch bei diesem Übergang ist die Aufspaltung der Schwingungsfrequenzen nicht sichtbar.

Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$

Dieser Übergang zeigt das bekannte vibronische Muster, so daß die Banden in eindeutiger Weise den Schwingungsfrequenzen bzw.

Tabelle 23: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$

Nr.	7603,4	7612,7	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-9,3	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
2	9,3	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
3	52	43	akustische Gitterschwingungen
4	107	97	optische Gitterschwingungen
5	128	119	ν_6
6	167	158	ν_4
7	271	262	ν_2
8	307	297	$T\nu_3$
9	329	320	$L\nu_3$
10	473	464	$\nu_1+\nu_6$
11	503	494	$\nu_1+\nu_4$
12	≈680	≈670	$\nu_1+T\nu_3$; $\nu_1+L\nu_3$

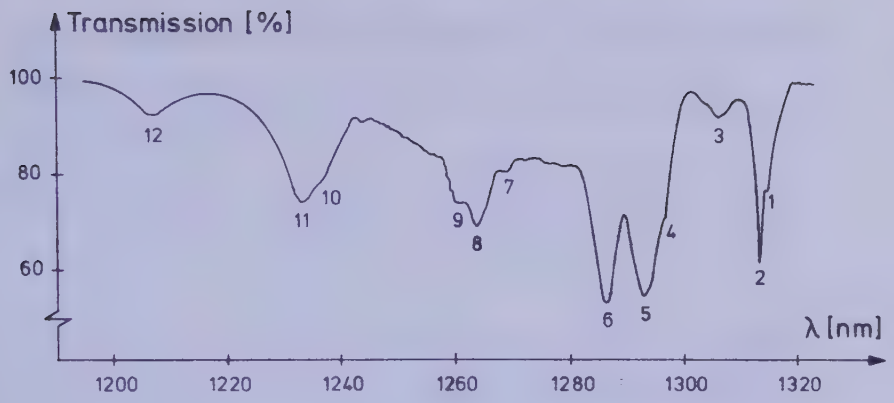

Abb. 30: Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Unpolarisiertes Übersichtsspektrum

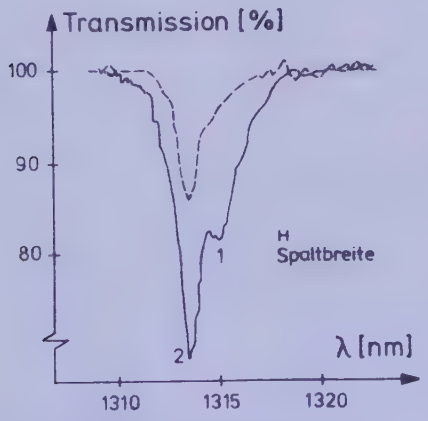

Abb. 30 b: Nullphononen-Übergänge; σ ---, π ——

den Nullphononen-Übergängen zugeordnet werden können (Tabelle 23). Die Aufspaltung des angeregten Zustands $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ ist so gering (kleiner als 3 cm^{-1}), daß sie in der Halbwertsbreite der Banden verschwindet.

Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$

Die Wellenzahldifferenz der Banden 6 und 8 bzw. 15 und 16 und ihre relativen Stärken führen auf die Zuordnung als vibronische Übergänge $\nu_{0-0}+\nu_4$ und $\nu_{0-0}+\nu_3$. Ebenso werden die Banden 4, 5 und 14 der Schwingung ν_6 zugeordnet.

Wegen der relativ großen Halbwertsbreiten ist weder die Aufspaltung des Grundzustands noch die des Zustands $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ sichtbar. Aus den Halbwertsbreiten ist ersichtlich, daß die Aufspaltung des angeregten Zustands kleiner als 8 cm^{-1} ist.

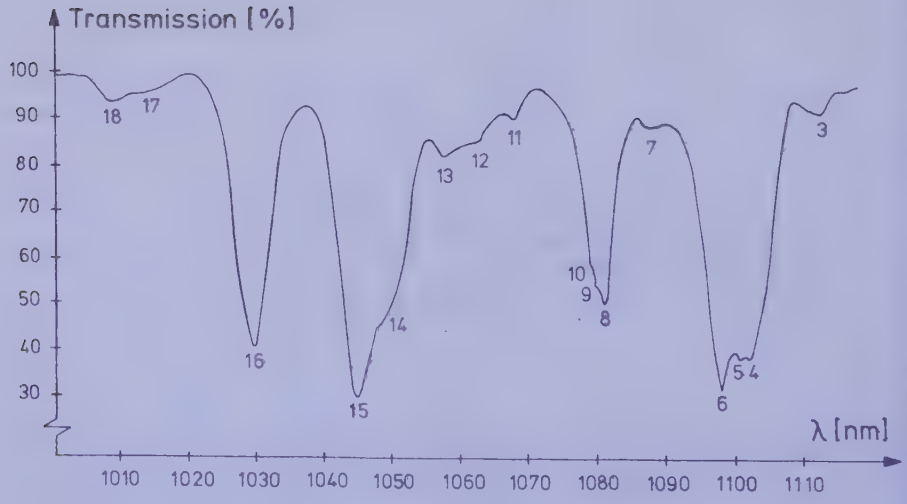

Abb. 31: Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K

Tabelle 24: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$

Nr.	$\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ 8935±5	$\Gamma_6(^2T_{1g})$ 9401	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1*	-173		$-\nu_4$
2*	-144		$-\nu_6$
3	62		akustische Gitterschwingungen
4	139		optische Gitterschwingungen
5	148		ν_6
6	171		ν_4
7	252		ν_2
8	310		$T\nu_3$
9	319		$L\nu_3$
10	329		$L\nu_3$
11	431		?
12		0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2} \triangleq \Gamma_6(^2T_{1g})$
13		53	akustische Gitterschwingungen
14		127	ν_6
15		167	ν_4
16		310	ν_3
17		488	$\nu_1+\nu_6$
18		514	$\nu_1+\nu_4$

*: Heiße Banden bei T = 100 K

Nullphononen-Banden werden für den Übergang nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ nicht beobachtet; daher wird mit den heißen vibronischen Banden die Lage des rein elektronischen Übergangs zu 8935±5 cm^{-1} berechnet. Diese Berechnung ist für den Übergang nach

$\Gamma_6(^2T_{1g})$ nicht möglich, da dessen heiße Banden durch die Banden von $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ verdeckt werden. Der Nullphononen-Übergang für $\Gamma_6(^2T_{1g})$ wird aus diesem Grund mit den Wellenzahlen der vibronischen Banden ν_6, ν_4, ν_3 und den Schwingungswellenzahlen im Zustand $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ zu 9393±10 cm^{-1} berechnet. In der Nähe dieser Wellenzahl wird die schwache Bande 12 beobachtet, die dem rein elektronischen Übergang aus dem Grundzustand $E_{1/2}$ zugeordnet wird.

Die Wellenzahlen und Zuordnungen der Banden sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

4.3. $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$ und $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$

4.3.1. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen von $OsBr_6^{2-}$ und $ReBr_6^{2-}$ sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Die Frequenzen der internen Methylammonium-Schwingungen von $(MA)_2SnBr_6$ entsprechen denen von $(MA)_2SnCl_6$ (siehe Tabelle 19 und Abb. 24 in Abschnitt 4.2.1).

Die Ergebnisse der Schwingungsspektren im Fernen Infrarot (Abb. 32) sind in Tabelle 26 zusammengefaßt. Die Banden wurden durch Vergleich mit Perisons Daten[54] den Schwingungen ν_3, ν_4 des $SnBr_6^{2-}$-Komplexes und der transversalen optischen

Tabelle 25: Grundzustands-Schwingungsfrequenzen von $OsBr_6^{2-}$ und $ReBr_6^{2-}$, gemessen an reinen und dotierten Kristallen sowie Lösungen

Schwingung (kubische Notation)	Wellenzahl [cm^{-1}] $OsBr_6^{2-}$	$ReBr_6^{2-}$
$\nu_1(a_{1g})$	218[6], 211[7]	213[8], 211[63]
$\nu_2(e_g)$	162[6], 169[7]	174[8], 181[63]
$\nu_3(t_{1u})$	227[6]	217[8], 219[63]
$\nu_4(t_{1u})$	122[6]	118[8], 117[63]
$\nu_5(t_{2g})$	100[7]	104[8]
$\nu_6(t_{2u})$	≈90[62]	87[63]

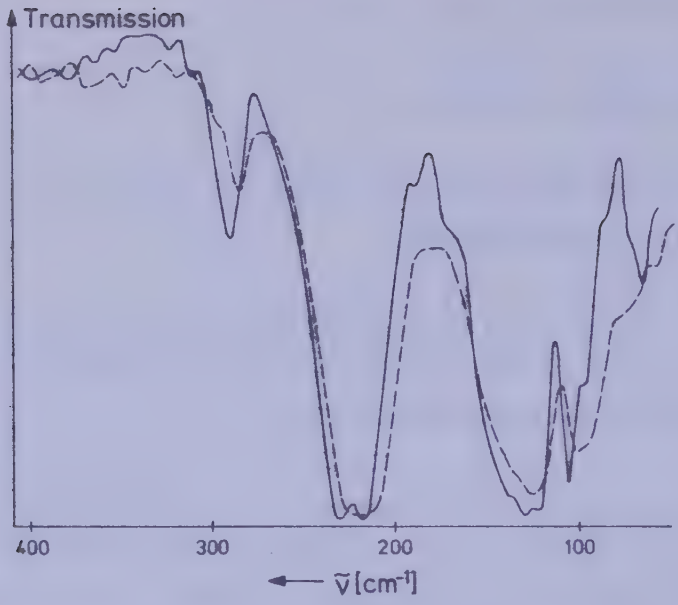

Abb. 32: Schwingungsspektrum von $(MA)_2SnBr_6$ im Fernen Infrarot; —— T ≈ 100 K, --- T ≈ 300 K

Tabelle 26: Banden von $(MA)_2SnBr_6$ im Fernen Infrarot

Wellenzahl [cm^{-1}] T≈300 K	T≈100 K	Zuordnung	Literaturwerte[54] T ≈ 300 K
92;101	95;105	TO-Gitterschwingung	88 bis 99[a]
125	128;140	ν_4	123[b]
219	217;229	ν_3	219[b]
286	291	MA^+-Schwingung oder -Rotat.	278[c]

(a): Bereich, in dem die Banden für eine Reihe von Alkylammoniumhexabromostannaten liegen

(b): $(MA)_2SnBr_6$

(c): $(MA)_2PtBr_6$

Gitterschwingung (TO) zugeordnet. Wie für $(MA)_2SnCl_6$ spalten die in kubischer Symmetrie dreifach entarteten Schwingungsfrequenzen um etwa 10 cm^{-1} auf. Bei 286 bzw. 291 cm^{-1} tritt eine zusätzliche Bande auf, die nach Perison[54] einer Methylammonium-Schwingung zuzuordnen ist. Da alle infrarotaktiven Methylammonium-Banden mit Ausnahme der Torsionsschwingung ν_6 und der Rotation von Methylammonium senkrecht zur C-N-Achse höhere Frequenzen haben[25], wird die Bande einer dieser Schwingungen zugeordnet.

4.3.2. Vibronische Spektren von $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$

Das σ-Spektrum stimmt mit dem α-polarisierten in allen Banden überein; nach Abschnitt 2.1.7 handelt es sich also um elektrische Dipolübergänge. Die Energie des rein elektronischen Übergangs wird mit den heißen Banden 2 bis 4 zu 16163±2 cm^{-1} berechnet. Im Gegensatz zum entsprechenden Spektrum von $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$ in Abschnitt 4.2.2 tritt hier in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln keine Nullphononen-Bande auf.

Die vibronischen Banden werden in Tabelle 27 den Schwingungen des Osmiumkomplexes und des Wirtskristalls zugeordnet.

Im trigonal verzerrten Komplex, der nicht in Wechselwirkung mit seiner Umgebung steht, sind nach Symmetrie-Auswahlregeln nur die vibronischen Übergänge $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1+\nu_i$ mit i = 3, 4, 6 erlaubt. Die Vielzahl der im Bereich um 615 nm beobachteten

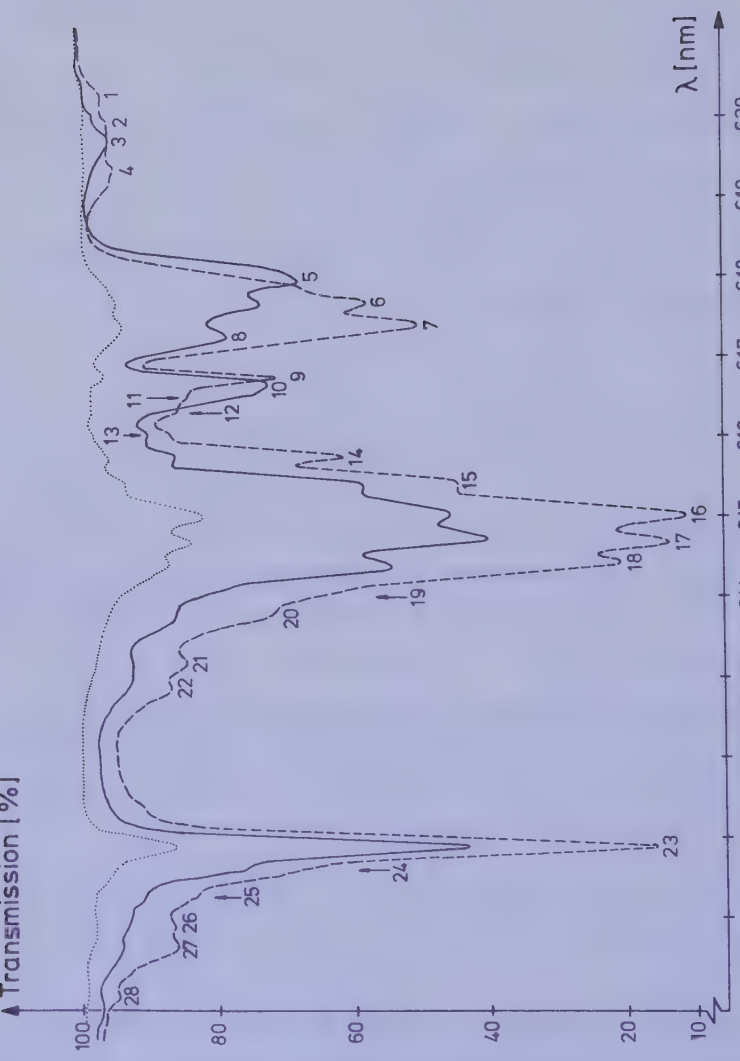

Abb. 33: Übergang $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Bereich der intensiven Banden; σ ---, π ——, α ···

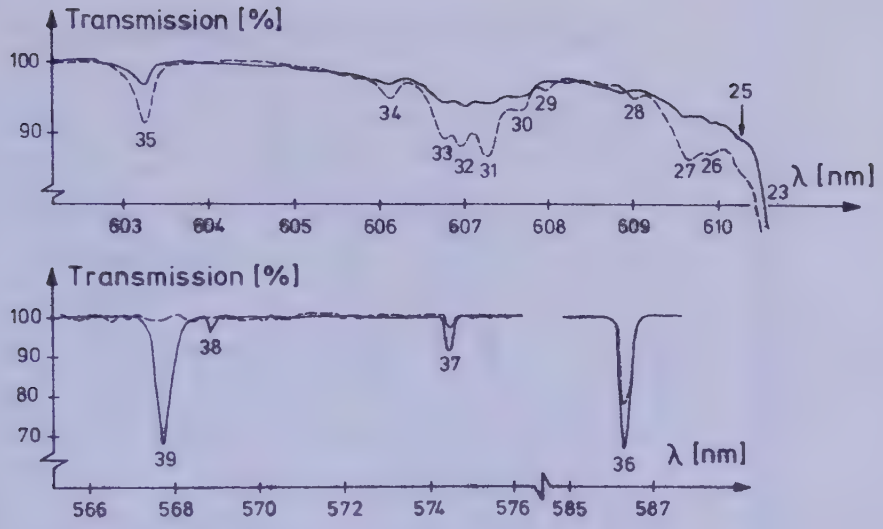

Abb. 33 b: Bereich der schwachen Banden; σ ---, π ——

Banden wird durch eine starke Kopplung zwischen den Schwingungen des Osmiumkomplexes und denen des Wirtsgitters hervorgerufen. Ein ähnliches Verhalten wird auch für $Cs_2TeBr_6:Os^{4+}$ beobachtet[62].

Bande 14 wird wie bei $(MA)_2SnCl_6:Os^{4+}$ wegen der ausgeprägten σ-Polarisation der Schwingung ν_6 zugeordnet, deren Anteil e_u in trigonaler Symmetrie für diesen Übergang erlaubt ist. Ein Vergleich mit den Wirtskristall-Schwingungen in Tabelle 26 weist auf die optischen Gitterschwingungen als induzierende Moden für die vibronischen Banden 16 und 17 hin. Bande 15 könnte $L\nu_6$ oder dem a_{1u}-Anteil von ν_6 zugeordnet werden. Allerdings ist die Bande für diese Übergänge, die beide nur durch die Wechselwirkung mit dem Gitter möglich sind, zu intensiv.

Tabelle 27: Energiedifferenzen $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen zum Übergang $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$; $\tilde{\nu}_{0-0}$ = 16163±2 cm^{-1}

Nr.	$\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$	Zuordnung
1-4*	-43;-34; -27;-19	akust. Gitterschw.
5-8	19;26;34;37	akust. Gitterschw.
9	50	Rotat.-Schwingung
10-13	53;57;62;69	akust. Gitterschw.
14	77	ν_6
15	85	? (siehe Text)
16,17	97;105	TO-Gitterschwingung
18	113	$T\nu_4$
19	122	$L\nu_4$
20	130	$T\nu_4$+akust. Gitterschw.
21,22	146;155	ν_2
23	207	$T\nu_3$
24	216	$L\nu_3$
25-27	223;233; 241	ν_1 + akust. Gitterschw.
28	257	ν_1 + Rotat.-Schwingung
29	284	$\nu_1+\nu_6$
30	292	ν_1 + Bande 15
31,32	304;312	ν_1 + TO-Gitterschw.
33	319	$\nu_1+T\nu_4$
34	335	$\nu_1+T\nu_4$ + akust. Gitterschw.
35	414	$\nu_1+T\nu_3$
36	891	MA^+-Schwingung ν_{12}
37	1243	MA^+-Schwingung ν_{11}
38	1414	MA^+-Schwingung ν_4
39	1449	MA^+-Schwingung ν_{10}

*: Heiße Banden

4.3.3. Vibronische Spektren von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$

Abb. 34 zeigt das Termschema des unverzerrten Komplexes $ReBr_6^{2-}$. Die Übergangsenergien[61,64,65] ändern sich geringfügig mit dem Wirtskristall bzw. dem Kation A^+ der reinen Verbindung A_2ReBr_6.

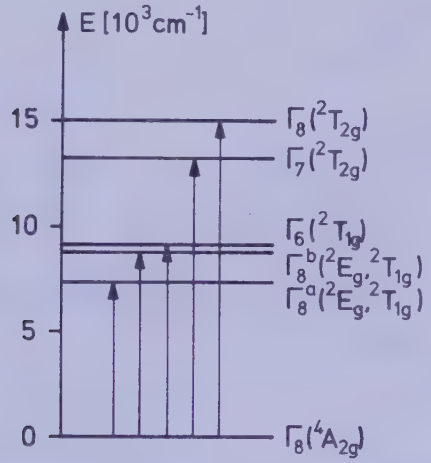

Abb. 34: Termschema von $ReBr_6^{2-}$. Die Pfeile kennzeichnen die untersuchten Übergänge.

Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$

Die Energien und Zuordnungen der Banden sind in Tabelle 28 zusammengestellt.

Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des unverzerrten

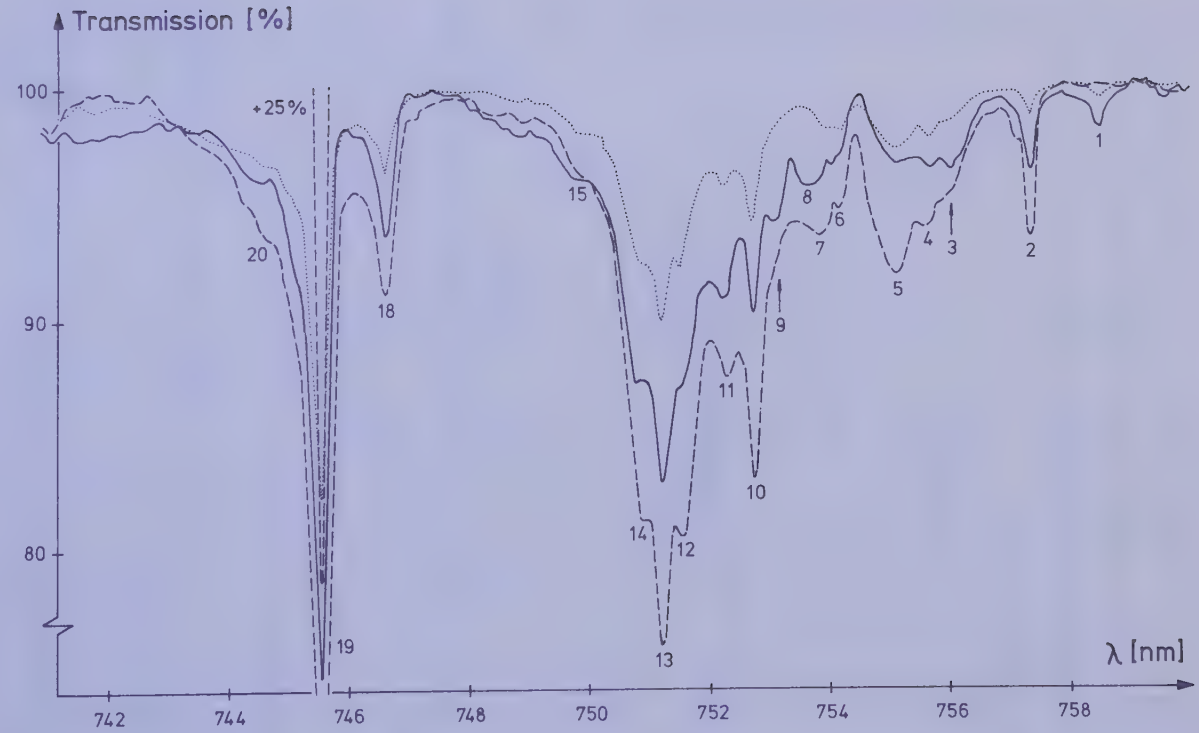

Abb. 35: Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$; Teil a: Bereich der intensiven Banden bei T ≈ 20 K; σ ---, π ——, α ···

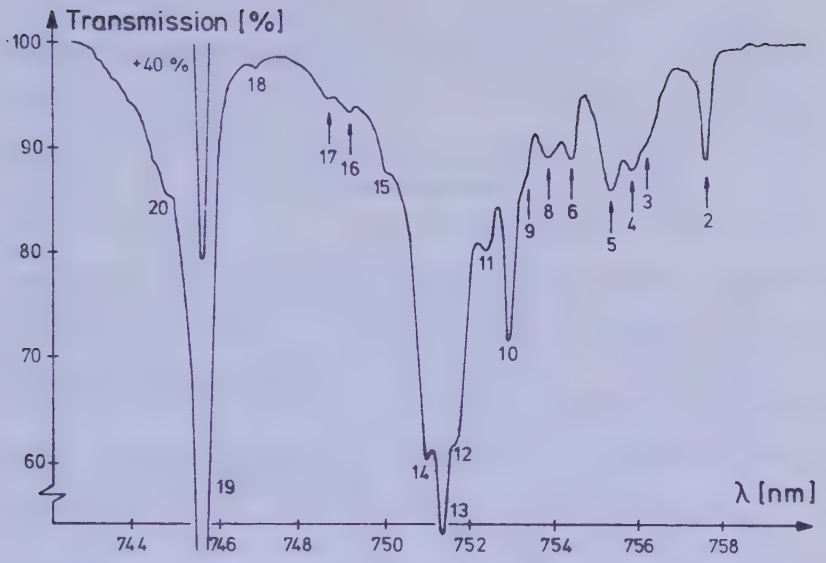

Abb. 35 b: Bereich der intensiven Banden bei T = 1,9 K

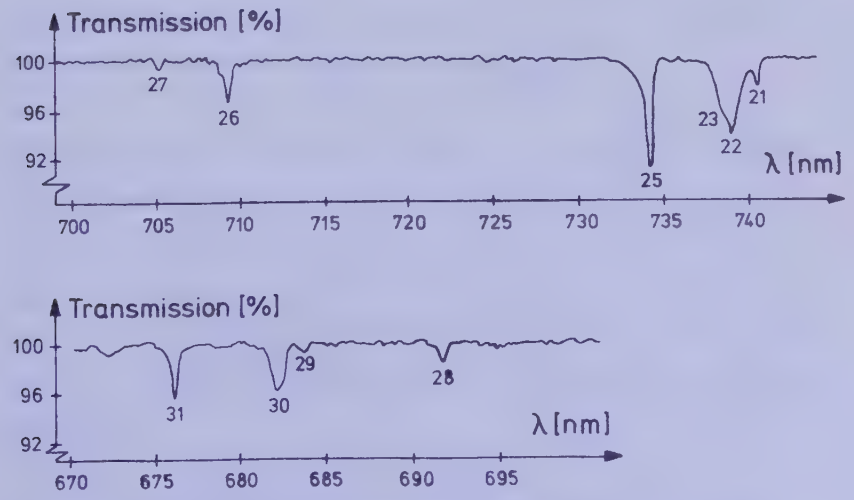

Abb. 35 c: Bereich der schwachen Banden bei T = 1,9 K

Tabelle 28: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$

Nr.	13182,2	13202,2*	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-20,0	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$
2	20,0	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$
3-6		24;29;39;56	akustische Gitterschwingungen
7	80		ν_6
8,9		66;74	akustische Gitterschwingungen
10		82	ν_6
11	110	90	$T\nu_4$; optische Gitterschw.
12		103	$T\nu_4$; optische Gitterschw.
13		110	$T\nu_4$
14		116	$L\nu_4$?
15,16		135;148	$T\nu_4$ + akust. Gitterschw.
17		156	ν_2
18	210		$T\nu_3$
19		211	$T\nu_3$
20		226	$L\nu_3$
21		291	$\nu_1+\nu_6$
22		320	$\nu_1+T\nu_4$
23		326	$\nu_1+L\nu_4$
24	420		$\nu_1+T\nu_3$
25		420	$\nu_1+T\nu_3$
26		898	MA^+-Schwingung ν_{12}
27		981	MA^+-Schwingung ν_5
28		1255	MA^+-Schwingung ν_{11}
29		1425	MA^+-Schwingung ν_4
30		1458	MA^+-Schwingung ν_{10}
31		1590	MA^+-Schwingung ν_9

*: $\tilde{\nu}_{0-0} = 13200\ cm^{-1}$ bei T = 1,9 K

$ReBr_6^{2-}$-Moleküls[61] ermöglicht die eindeutige Zuordnung der intensiven Banden zu den Schwingungen ν_3, ν_4, ν_6 des $ReBr_6^{2-}$-Oktaeders. Aus den Bandenlagen und den Grundzustands-Schwingungsfrequenzen erhält man zwei Nullphononen-Übergänge (Banden 1 und 2), deren Temperaturabhängigkeit (vergl. Abb 35 a mit 35 b) zeigt, daß ihr energetischer Abstand von der Aufspaltung des Grundzustands herrührt. Da die π- und α-Spektren der rein elektronischen Übergänge übereinstimmen, handelt es sich um magnetische Dipolübergänge. Aus den Auswahlregeln in Tabelle 2 (Abschnitt 2.1.7) und der gemessenen Polarisation folgt, daß der Grundzustand die Symmetrie $E_{1/2}$ besitzt und der höhere Spaltterm von $\Gamma_8(^4A_{2g})$ die Symmetrie $E_{3/2}$.

Wie bei $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$ gehorchen die rein elektronischen Übergänge den Auswahlregeln für D_{3d}-Symmetrie. Daher ist anzunehmen, daß die Osmium- und Rhenium-Komplexe in $(MA)_2SnBr_6$ geringere Gitterverzerrungen hervorrufen als in $(MA)_2SnCl_6$, bei dem die Auswahlregeln nicht streng erfüllt sind.

Die restlichen Banden werden durch elektrische Dipolübergänge hervorgerufen, denn ihr σ-Spektrum stimmt mit dem α-Spektrum überein. Der Spektralbereich bei den vibronischen Übergängen $\nu_{0-0}+\nu_4$ und $\nu_{0-0}+\nu_6$ ist dem von $(MA)_2SnBr_6:Os^{4+}$ ähnlich; allerdings ist für den mit Rhenium dotierten Kristall die Wechselwirkung der Gitterschwingungen mit denen des Komplexes schwächer.

In Abb. 35 b ist aufgrund der tiefen Temperatur der höhere

Spaltterm des Grundzustands thermisch fast nicht mehr besetzt (Besetzungswahrscheinlichkeit $\approx 10^{-7}$), so daß alle Banden dem Übergang aus dem energetisch tieferen Spaltterm zuzuordnen sind.

Bande 14 ist dem longitudinalen optischen Dispersionszweig von ν_4 oder einer Aufspaltung der Schwingung ν_4 als Folge der trigonalen Verzerrung zuzuordnen. Analog zur Zuordnung von Kozikowski und Keiderling[61] für das Spektrum von $Cs_2ZrBr_6:Re^{4+}$ werden die Banden 15 und 16 als Übergänge interpretiert, die durch Kombinationsschwingungen induziert werden.

Die schwachen vibronischen Banden in Abb. 35 c werden einer Progression in der totalsymmetrischen Schwingung ν_1, welche die Wellenzahl 210 cm^{-1} in diesem Zustand hat, und internen Schwingungen des Methylammonium-Kations zugeordnet.

Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$

Die Zuordnung der Banden 1 und 2 zu Nullphononen-Übergängen wird durch den energetischen Abstand zu den Übergängen 14 und 15, die durch die Oktaederschwingung ν_3 induziert werden, bestätigt. Der niederenergetische Nullphononen-Übergang findet aus dem energetisch höheren Zustand des aufgespaltenen Grundzustands statt, wie die Temperaturabhängigkeit der Bande in Abb. 36 a und b zeigt.

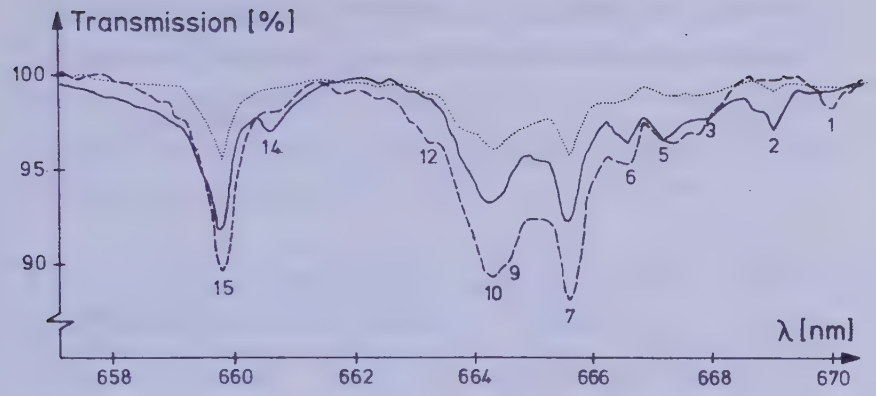

Abb. 36: Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$;
Teil a: Bereich der intensiven Banden bei T ≈ 20 K;
σ ---, π ——, α ···

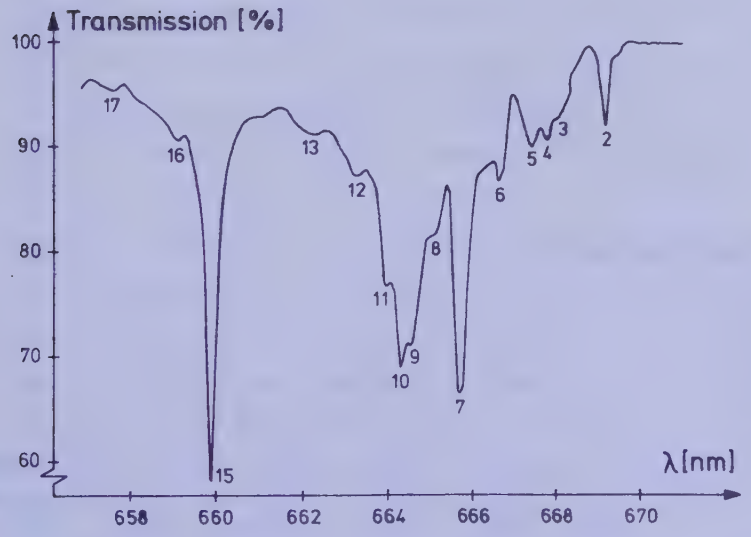

Abb. 36 b: Bereich der intensiven Banden bei T = 1,9 K

Tabelle 29: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_8(^2T_{2g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$

Nr.	14926	14946	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-20	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
2	20	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
3-5		24;31;40	akustische Gitterschwingungen
6	76	56	ν_6; akustische Gitterschw.
7		78	ν_6
8,9		90;103	optische Gitterschwingungen
10		109	$T\nu_4$
11		116	$L\nu_4$
12		134	$T\nu_4$ + akustische Gitterschw.
13		161	ν_2
14	212		$T\nu_3$
15		211	$T\nu_3$
16		228	$L\nu_3$
17		266±3	ν_1 + akustische Gitterschw.
18		290	$\nu_1+\nu_6$
19		318	$\nu_1+T\nu_4$
20		420	$\nu_1+T\nu_3$

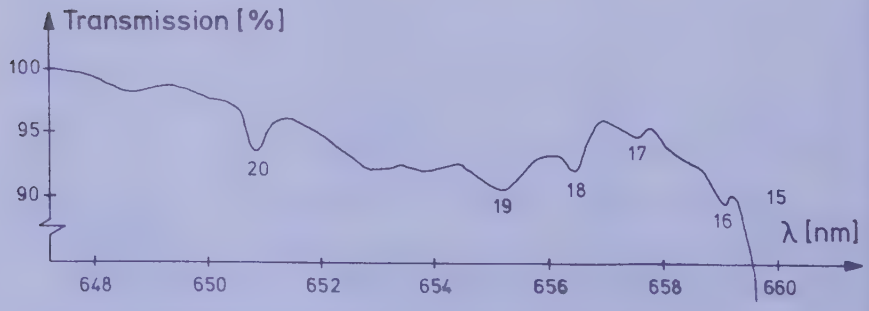

Abb. 36 c: Bereich der schwachen Banden bei T = 1,9 K

Der vierfach entartete Zustand $\Gamma_8(^2T_{2g})$ spaltet in trigonaler Symmetrie auf und läßt daher weitere Nullphononen-Übergänge erwarten. Diese konnten jedoch nicht aufgelöst werden. Die Untersuchung von Bande 2 bei T = 1,9 K zeigt, daß die Aufspaltung kleiner als 1,5 cm^{-1} ist.

Die Zuordnung der vibronischen Banden zu den Schwingungen des $ReBr_6^{2-}$-Moleküls und des Kristalls, zusammengefaßt in Tabelle 29, erfolgt analog zu der für den Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$.

Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$

Die Nullphononen-Übergänge konnten nicht mit Hilfe heißer Banden bestimmt werden, da die Halbwertsbreiten der Banden mit der Temperatur stark ansteigen und so keine zuverlässige Zuordnung erlauben. Die Nullphononen-Übergänge (Banden 1 und 2) wurden mit den Wellenzahldifferenzen der Banden 4, 5, 7 und 8 und den Schwingungsfrequenzen des Rheniumkomplexes in Tabelle 25 identifiziert. Der energetische Abstand der beiden Übergänge von 20 cm^{-1} ist auf die Grundzustands-Aufspaltung zurückzuführen. Die Banden 1 und 2 sind in gleicher Weise wie die entsprechenden Übergänge in $ReCl_6^{2-}$ (Abb. 30) polarisiert. Weitere Aufspaltungen wurden nicht gefunden; aus der Halbwertsbreite der rein elektronischen Übergänge folgt, daß die Aufspaltung des Zustands $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ kleiner als 5 cm^{-1} ist.

Die Zuordnungen der Banden sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Tabelle 30: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$

Nr.	7445	7464,9	Zuordnungen $= \tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	0	-20	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
2	20	0	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}, E_{3/2}$
3		29	akustische Gitterschwingungen
4	132		ν_4
5		132	ν_4
6		168	ν_2
7	234		ν_3
8		237	ν_3
9		280	?
10		340	$\nu_1+\nu_4$

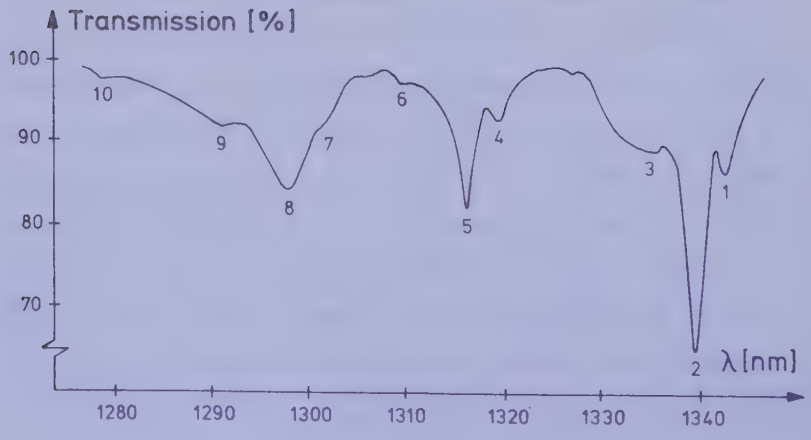

Abb. 37: Übergang nach $\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K; Teil a: Unpolarisiertes Übersichtsspektrum

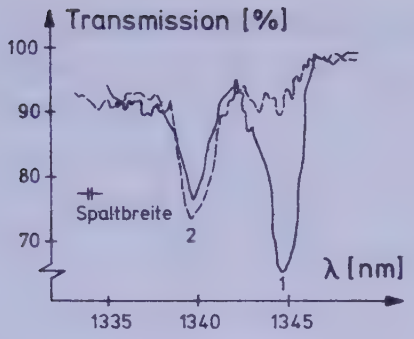

Abb. 37 b: Nullphononen-Übergänge; σ ---, π ——

Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$

Die Zuordnung der Banden zu den Schwingungen des Rheniumkomplexes und des Wirtskristalls ist in Tabelle 31 zusammengefaßt.

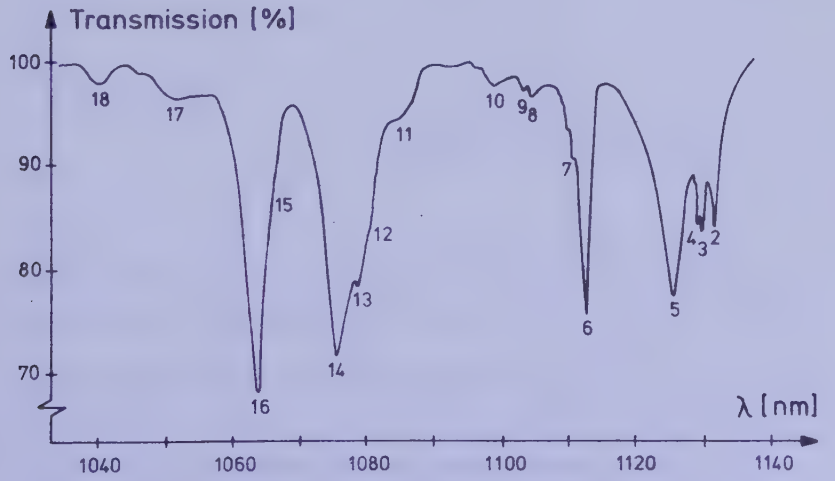

Abb. 38: Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$ bei T ≈ 20 K

Tabelle 31: Energetische Abstände $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{0-0}$ (in cm^{-1}) und Zuordnungen. Übergänge nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ und $\Gamma_6(^2T_{1g})$ von $(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$

Nr.	$\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$	$\Gamma_6(^2T_{1g})$		Zuordnung
	8769±10	9169±10	9189±10	$=\tilde{\nu}_{0-0}[cm^{-1}]$
1	-82*			$-\nu_6$
2	68			Gitterschwingungen
3,4	83;88			ν_6
5	116			ν_4
6	220			$T\nu_3$
7	236			$L\nu_3$
8,9	285;294			$\nu_1+\nu_6$
10	332			$\nu_1+\nu_4$
11,12			≈23;≈62	Gitterschwingungen
13			79	ν_6
14			111	ν_4
15		212		ν_3
16			212	ν_3
17			≈326	$\nu_1+\nu_4$
18			424	$\nu_1+\nu_3$

*: Heiße Bande bei Raumtemperatur

Die Lage des rein elektronischen Übergangs nach $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ wurde mit Hilfe einer heißen Bande bestimmt; für den Übergang nach $\Gamma_6(^2T_{1g})$ wurden die Nullphononen-Übergänge aus den Schwingungsfrequenzen von ν_3, ν_4, ν_6 und den entsprechenden vibronischen Banden berechnet. Die Schwingungsfrequenzen wurden aus Tabelle 28 entnommen (Übergang nach $\Gamma_7(^2T_{2g})$). Aufgrund der großen Halbwertsbreiten ist die Grundzustands-

Aufspaltung nur im Bandenpaar 15, 16 sichtbar.

Aus den Halbwertsbreiten der Banden folgt, daß die Aufspaltung des Zustands $\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$ kleiner als 6 cm^{-1} ist.

5. Ligandenfeldrechnungen

5.1. Bestimmung der Ligandenfeldparameter

Die aus den beiden Störungsmatrizen in Anhang 1 durch Diagonalisierung erhaltenen Übergangsenergien und Aufspaltungen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessenen Werte angepaßt.

Die Zustandsenergien der Grundzustandskonfiguration t_{2g}^3 eines d^3-Ions in einem oktaedrischen Ligandenfeld hängen nach Abschnitt 2.1.2 in erster Ordnung einer Störungsrechnung nur von der Größe (3B+C) ab. Berücksichtigt man in einer Störungsrechnung zweiter Ordnung nur die Wechselwirkung mit den Zuständen der Grundzustandskonfiguration, so werden die Energien durch die Spinbahnkopplung aufgespalten bzw. verschoben. Erst die Wechselwirkung mit den Zuständen höherer Konfigurationen führt zu einer schwachen Abhängigkeit der Energien von Dq und dem Verhältnis C/B.

Aus diesem Grund ist die Bestimmung von Dq und C/B durch die Anpassung des Ligandenfeldmodells an die gemessenen Energien der niedrigsten Ligandenfeldzustände mit relativ großen Fehlern behaftet[61]. Im Gegensatz dazu werden die Zustandsenergien der höheren Konfigurationen stärker von Dq und C/B bestimmt. Daher wurden bei der Berechnung der Energien Literaturwerte für die Parameter Dq und C/B benutzt, die aus der Anpassung von Ligandenfeldenergien der Konfigurationen t_{2g}^3

und $t_{2g}^2 e_g$ an experimentelle Werte erhalten wurden[52,60,66]. Für den Komplex $ReBr_6^{2-}$ wurden keine experimentell bestimmten Werte C/B gefunden; daher wurde C/B auf den Wert 5,6 des ähnlichen Komplexes $ReCl_6^{2-}$ gesetzt.

Tabelle 32: Kubische Ligandenfeldparameter Dq für ReX_6^{2-}

X = F	X = Cl	X = Br
3280[52]	≈2900[52]	≈2800[52]
3300[66]	3035[60]	

Das vorrangige Ziel der Rechnung ist die Bestimmung der Größen K/Dq und K'/Dq, die über die trigonale Verzerrung der Komplexe Auskunft geben. Da die Termaufspaltungen im niedersymmetrischen Ligandenfeld klein gegen die Übergangsenergien sind, führt die Anpassung der theoretischen Übergangsenergien an die experimentellen auch bei kleinen relativen Abweichungen der berechneten Werte von den gemessenen zu großen relativen Abweichungen bei den Aufspaltungen, so daß die Parameter K/Dq und K'/Dq, von denen diese Aufspaltungen hauptsächlich abhängen, ebenfalls ungenau sind. Daher wurden sowohl die Aufspaltungen als auch die Energien für die Anpassung verwendet.

Die theoretischen Energien und Aufspaltungen wurden mit dem in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Verfahren durch Variation von (3B+C), ζ, K und K' an die experimentellen Werte angepaßt. Die Übergangsenergien wurden mit gleicher Stärke gewichtet;

die Wichtung der Aufspaltungen wurde um den Faktor 40 höher gesetzt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 33 und 34 zusammengefaßt.

Übergänge nach Zuständen, die aus Ladungsübergängen zwischen den Liganden und dem Zentralion resultieren, werden für $ReCl_6^{2-}$ und $ReBr_6^{2-}$ bei relativ niedrigen Wellenzahlen beobachtet ($\tilde{\nu} > 32000$ bzw. 21000 cm^{-1})[52]. Diese Zustände sind nicht in der Ligandenfeldtheorie enthalten und führen zu Störungen durch die in der Reihenfolge X = F, Cl, Br anwachsende Wechselwirkung mit den Ligandenfeldzuständen, wie die mittleren Abweichungen der berechneten von den gemessenen Energien und Aufspaltungen zeigen. Der Einfluß der Ladungsübergangszustände wird auch direkt in den Spektren sichtbar: Die Intensität der vibronischen Übergänge, die durch die Einmischung ungerader Ladungsübergangszustände ermöglicht werden, nimmt in der Reihenfolge der Liganden F, Cl, Br zu.

Die Energien der Ladungsübergangszustände liegen für ReF_6^{2-} oberhalb von 50000 cm^{-1} [52], so daß hier der störende Einfluß gering bleibt. Die dadurch ermöglichte bessere Anpassung des Ligandenfeldmodells an die experimentellen Ergebnisse erlaubt in diesem Fall eine Bestimmung von C/B durch Variation dieses Parameters.

Die Abnahme des Elektronenwechselwirkungs-Parameters (3B+C) in der Reihenfolge X = F, Cl, Br erfolgt gemäß der nephelauxetischen Serie der Liganden (Abschnitt 2.1.1). Auch die

Tabelle 33: Vergleich der beobachteten und berechneten Energien und Aufspaltungen

$\Delta\Gamma_8 = E(E_{3/2}) - E(E_{1/2})$

	$(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$		$(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$		$(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
$\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$	*	9641 9649	7612,7	7825 7828	7464,9	7651 7658
$\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$	10635	10654 10655	8935	8648 8651	8769	8360 8367
$\Gamma_6(^2T_{1g})$	11360	11284	9401	9025	9189	8725
$\Gamma_7(^2T_{2g})$	17607	17667	13933,4	14311	13202,2	13827
$\Gamma_8(^2T_{2g})$	18741 18819	18738 18817	15332,4	15232 15232	14946	14590 14593
mittlere absolute Abweichung		30		244		374
$\Delta\Gamma_8(^4A_{2g})$	-110	-110	8,7	8,7	20,0	19,9
$\Delta\Gamma_8^a(^2E_g, ^2T_{1g})$	*	-7,5	< 3	3,0	< 5	6,9
$\Delta\Gamma_8^b(^2E_g, ^2T_{1g})$	< 20	-1,0	< 8	2,4	< 6	7,0
$\Delta\Gamma_8(^2T_{2g})$	-78	-79	< 1,5	0,0	< 1,5	2,2

*: Dieser Übergang wurde nicht ausgewertet, da dessen Banden bei T ≈ 110 K zu breit und zu intensitätsschwach sind.

Tabelle 34: Ligandenfeldparameter der untersuchten Rheniumkomplexe

	$(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$	$(MA)_2SnCl_6:Re^{4+}$	$(MA)_2SnBr_6:Re^{4+}$
Dq	3300*	3000*	2800*
3B+C	3574	2875	2795
C/B	4,4	5,6*	5,6*
ζ	2666	2140	1950
K	145	-10,7	-27,4
K'	-905	80,7	201

*: Diese Werte wurden bei der Variation der Parameter festgehalten.

Abnahme der Spinbahnkopplungskonstante ζ in der gleichen Reihenfolge wird durch die Ligandenfeldtheorie erklärt (relativistischer nephelauxetischer Effekt[9]).

5.2. Diskussion der trigonalen Ligandenfeldparameter

Die Verzerrungswinkel $(\alpha-\alpha_c)$ können mit Gl.(20) aus (K+K')/Dq berechnet werden. Einen Hinweis auf die ungefähre Übereinstimmung dieses Winkels mit dem entsprechenden kristallographischen Wert gibt der folgende Vergleich: Der aus der Kristallstrukturanalyse[23] bekannte Verzerrungswinkel von ReF_6^{2-} im trigonalen Kristall K_2ReF_6 beträgt +2,74°, der Komplex ist also gestaucht. Die Parameter Dq, (3B+C), C/B, ζ, η aus den Tabellen 34 und 36 und die gemessene Grundzustands-

aufspaltung von 175 cm^{-1} (67) liefern einen Winkel von 3,0°. Leider sind die Symmetrien der aufgespaltenen Zustände nicht bekannt, so daß das Vorzeichen von (K+K') und damit auch von $(\alpha-\alpha_c)$ nicht bestimmt werden kann. In der Berechnung wird daher zusätzlich die Stauchung des Komplexes vorausgesetzt.

Tabelle 35 enthält die Verzerrungen der dotierten Rheniumkomplexe, berechnet aus (K+K')/Dq: Die Komplexe $ReCl_6^{2-}$ und $ReBr_6^{2-}$ sind gedehnt, aber ReF_6^{2-} ist gestaucht. Die folgende Betrachtung weist auf eine mögliche Ursache der Verzerrung hin. Für den Komplex steht im Wirtskristall das vom substituierten Zinnkomplex eingenommene Volumen zur Verfügung. Ein charakteristisches Maß für die Größe der Komplexe MX_6^{2-} ist der Atomabstand M-X. Ist der Quotient (Re-X)/(Sn-X) größer als 1, so wird der eingebaute Rheniumkomplex gestaucht, andernfalls wird er gedehnt (Tabelle 35). Die trigonale Verzerrung scheint also strukturelle Ursachen zu haben: Überschreitet der Platzbedarf des Komplexes das zur Verfügung gestellte Volumen, so wird er gestaucht und andernfalls gedehnt.

Die Größe $\eta = \langle r^2\rangle\, R^2/\langle r^4\rangle$ wurde mit Gl.(18) bzw. (19) aus den Parametern K, K' und Dq berechnet (Tabelle 36). Mit den Bindungslängen R zwischen dem Rhenium-Ion und den Liganden (Tabelle 8) erhält man aus η Werte für $\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle$. In den Erwartungswert von r^4 gehen größere Abstände des Elektrons vom Zentralion stärker ein als in $\langle r^2\rangle$. Die Größe $\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle$ stellt also ein Maß für die Ausdehnung der Elektronenwolke

dar. Ihr Anwachsen in der Reihenfolge der Liganden F, Cl, Br, das in der nephelauxetischen Serie zum Ausdruck kommt[9], ist eine Folge des wachsenden kovalenten Bindungsanteils zwischen Zentralion und Liganden.

Tabelle 35: Trigonaler Verzerrungswinkel $\alpha-\alpha_c$ der Rheniumkomplexe und Verhältnis der Bindungslänge Re-X zu Sn-X

	ReF_6^{2-} in $(NH_4)_2SnF_6$	$ReCl_6^{2-}$ in $(MA)_2SnCl_6$	$ReBr_6^{2-}$ in $(MA)_2SnBr_6$
	Stauchung	Dehnung	
$\alpha-\alpha_c$	+1,9°	-0,19°	-0,50°
$\frac{Re-X}{Sn-X}$	1,03	0,975	0,95

Tabelle 36: Der Parameter η und die Größe $\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle$

Komplex	$\eta = \langle r^2\rangle R^2/\langle r^4\rangle$	$\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle$ [Å^2]
ReF_6^{2-}	0,69	5,5
$ReCl_6^{2-}$	0,71	7,8
$ReBr_6^{2-}$	0,72	8,7

6. Zusammenfassung

Polarisierte Absorptionsspektren der Komplexe ReX_6^{2-} (X = F, Cl, Br), dotiert in trigonalen Wirtskristallen, wurden im Bereich des sichtbaren Lichts und im Nahen Infrarot aufgenommen. Um die Halbwertsbreiten der Banden zu verringern, wurden die Kristalle auf Temperaturen zwischen 1,9 und 110 K gekühlt.

Der Vergleich der drei polarisierten Spektren α, σ, π zeigte, daß die vibronischen Banden durch elektrische und die Nullphononen-Banden durch magnetische Dipolübergänge hervorgerufen werden. Die vibronischen Übergänge wurden mit Hilfe gemessener und der Literatur entnommener Schwingungsfrequenzen unter Berücksichtigung der Symmetrie-Auswahlregeln den Schwingungen der Komplexe und Wirtskristalle zugeordnet. Zur Interpretation der Spektren wurden außerdem vibronische Spektren des nichtentarteten Übergangs $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ von $(MA)_2SnX_6:Os^{4+}$ (X = Cl, Br) aufgenommen.

Aufspaltungen von Schwingungsfrequenzen der dotierten Komplexe aufgrund der niedrigeren Symmetrie konnten nur bei $(NH_4)_2SnF_6:Re^{4+}$ beobachtet werden. Die Aufspaltung des elektronischen Grundzustands wurde jedoch bei jedem der untersuchten Kristalle gefunden. Die Symmetrie der Zustände wurde mit Hilfe von Auswahlregeln für polarisierte magnetische Dipolübergänge bestimmt.

Zur Interpretation der elektronischen Aufspaltungen als Folge einer trigonalen Verzerrung der Komplexe wurden Ligandenfeldrechnungen durchgeführt. Die in der Störungsrechnung für entartete Zustände benötigten Energiematrizen wurden mit allen Zuständen der $5d^3$-Elektronenkonfiguration berechnet. Neben den Parametern der Elektronenwechselwirkung und der Spinbahnkopplung treten in der Matrix die Ligandenfeldparameter Dq für den kubischen und K, K' für den trigonalen Feldanteil auf. Die Parameter K und K' wurden auf geometrische Größen eines trigonal verzerrten oktaedrischen Komplexes zurückgeführt.

Im Gegensatz zu Rechnungen von LoMenzo et al[4], die mit einer geringeren Anzahl von Zuständen durchgeführt wurden, konnten mit physikalisch sinnvollen Parametersätzen Aufspaltungen des Grundzustands berechnet werden, die größer als die der angeregten Zustände der t_{2g}^3-Konfiguration sind.

Eine Rechnung, die für den trigonalen Kristall K_2ReF_6 durchgeführt wurde, zeigt eine ungefähre Übereinstimmung der kristallographisch gemessenen mit der spektroskopisch bestimmten Stärke der Verzerrung. Aus der Anpassung der berechneten Energien und Aufspaltungen an die gemessenen Werte wurde die Abweichung der Komplexgeometrie von der Oktaedersymmetrie bestimmt: Der Rheniumkomplex ist im Wirtskristall $(NH_4)_2SnF_6$ entlang der trigonalen Achse gestaucht und in $(MA)_2SnCl_6$ sowie $(MA)_2SnBr_6$ gedehnt.

Um die Frage nach der Übereinstimmung von kristallographisch und spektroskopisch bestimmter Verzerrung, die hier nur andeutungsweise an einem Beispiel beantwortet werden konnte, allgemeiner und sicherer zu klären, ist es notwendig, Kristallstrukturanalysen von reinen Kristallen mit trigonal verzerrten d-Übergangsmetallkomplexen durchzuführen und deren polarisierte Spektren aufzunehmen. Nach Beantwortung dieser Frage steht eine spektroskopische Strukturuntersuchungsmethode zur Verfügung, die Aussagen auch über dotierte trigonal verzerrte Komplexe liefert, deren Struktur auf konventionellem Weg (Röntgenbeugung) nicht zugänglich ist.

Anhang 1: Matrixelemente eines Systems von drei d-Elektronen im trigonalen Ligandenfeld mit Spinbahnkopplung

1. Reduzierte Matrixelemente des trigonalen Ligandenfeldanteils

Die in Gl.(23) definierten reduzierten Matrixelemente des trigonalen Anteils $V_{trig} = V - V_c$ des Ligandenfeldes V (Gl.(9) und (10)), welche Zustände der Konfigurationen t_{2g}^3 und $t_{2g}^2 e_g$ verknüpfen, sind in der Literatur[12] angegeben. Einige dieser Elemente enthalten jedoch Fehler; die korrigierten Werte sind:

$$\langle t_{2g}^2({}^3T_{1g})e_g\ {}^2T_{2g}||V_{trig}||t_{2g}^2({}^3T_{1g})e_g\ {}^2T_{2g}\rangle = -3K/\sqrt{2}$$

$$\langle t_{2g}^2({}^3T_{1g})e_g\ {}^2T_{2g}||V_{trig}||t_{2g}^2({}^1E_g)e_g\ {}^2A_{1g}\rangle = 0$$

$$\langle t_{2g}^2({}^1T_{2g})e_g\ {}^2T_{2g}||V_{trig}||t_{2g}^2({}^1T_{2g})e_g\ {}^2T_{2g}\rangle = 3K/\sqrt{2}$$

$$\langle t_{2g}^2({}^1T_{2g})e_g\ {}^2T_{2g}||V_{trig}||t_{2g}^2({}^1E_g)e_g\ {}^2A_{1g}\rangle = \sqrt{6}\ K$$

2. Matrixelemente

Die Symmetriegruppe des betrachteten Systems ist D_{3d}. Da es sich um eine ungerade Anzahl von Elektronen handelt (halbzahliger Gesamtspin), transformieren sich die Zustandsfunktionen des Systems nach der zweidimensionalen irreduziblen Darstellung $E_{1/2}$ und den beiden eindimensionalen komplex konjugierten irreduziblen Darstellungen $E_{3/2}^+$ und $E_{3/2}^-$ der

Doppelgruppe D^{*}_{3d}. Bei Abwesenheit magnetischer Wechselwirkungen sind $E^{+}_{3/2}$ und $E^{-}_{3/2}$ unter der Bezeichnung $E_{3/2}$ zusammenzufassen. Die 120×120-Störungsmatrix H'_{ij} des d^3-Systems zerfällt in vier hermitesche Matrizen, wenn man ungestörte Wellenfunktionen wählt, die sich nach den Darstellungen $E^{+}_{3/2}$, $E^{-}_{3/2}$ und den beiden Komponenten von $E_{1/2}$ transformieren. Die Elemente der Matrizen zu $E_{1/2}$ sind bei der Wahl von Wellenfunktionen mit geeigneten Phasenfaktoren reell und symmetrisch; bei den komplex konjugierten Matrizen zu $E^{+}_{3/2}$ und $E^{-}_{3/2}$, die beide die gleichen Eigenwerte haben, besteht diese Möglichkeit jedoch nicht. Reelle Elemente, welche die numerische Diagonalisierung der Matrizen vereinfachen, erhält man, indem jedes komplexe Element $a_{kl} = b_{kl} + i\, c_{kl}$ der Matrix $E^{+}_{3/2}$ oder $E^{-}_{3/2}$ (b_{kl} und c_{kl} sind reell) durch die Teilmatrix

$$\begin{pmatrix} b_{kl} & -c_{kl} \\ c_{kl} & b_{kl} \end{pmatrix}$$

ersetzt wird[14]. Auf diese Weise wurde die Störungsmatrix H'_{ij} in zwei 39×39-Matrizen zu $E_{1/2}$ mit den gleichen Eigenwerten und in eine 42×42-Matrix zu $E_{3/2}$, in der jeder Eigenwert zweifach auftritt, faktorisiert. Die drei Matrizen sind reell und daher auch symmetrisch.

Die Tabellen 37 und 38 bestehen aus den Computer-Ausdrucken der Matrixelemente im Faksimile, um Übertragungsfehler auszuschließen. Der Buchstabe W vor einer Zahl bedeutet "Wurzel aus". Die Parameter ζ und K' wurden ZETA bzw. KSTR genannt. Nichtaufgeführte Matrixelemente sind Null. Die Reihenfolge

der ungestörten Zustände in den Matrizen wird in Tabelle 39 angegeben.

Tabelle 37: Matrix $E_{1/2}$

(i,j)	$H'_{ij} = H'_{ji}$
(1,1)	-15.*B
(2,2)	-6.*B+3.*C
(3,3)	-6.*B+3.*C
(4,4)	-6.*B+3.*C
(1,5)	ZETA/W3
(2,5)	ZETA/W6-W6*K
(3,5)	ZETA/W6/W2-W3*K
(4,5)	ZETA/W6
(5,5)	5.*C
(1,6)	W2*ZETA/W3
(2,6)	ZETA/W3
(3,6)	ZETA/W6
(4,6)	ZETA/W3
(6,6)	5.*C
(3,7)	-ZETA/W2
(4,7)	-ZETA/2.
(5,7)	ZETA/W6
(6,7)	-.5*ZETA/W3
(7,7)	10.*DQ-3.*B-ZETA/12.+K/2.
(4,8)	W3*ZETA/2.
(6,8)	-ZETA/2.
(8,8)	10.*DQ-3.*B-ZETA/4.+K/2.
(5,9)	ZETA
(9,9)	10.*DQ-3.*B+ZETA/4.+K/2.
(1,10)	2.*KSTR
(3,10)	ZETA/2.
(5,10)	.5*ZETA/W3
(6,10)	-W2*ZETA/W3
(7,10)	ZETA/3./W2
(8,10)	.5*ZETA/W6
(10,10)	10.*DQ-3.*B-K
(1,11)	2.*W2*ZETA/3.
(2,11)	2.*ZETA/3.
(3,11)	-ZETA/3./W2
(4,11)	ZETA/6.
(5,11)	-ZETA/W6
(6,11)	-.5*ZETA/W3
(7,11)	-ZETA/12.-1.5*K
(9,11)	ZETA/W6
(10,11)	-ZETA/3./W2
(11,11)	10.*DQ-15.*B-ZETA/12.+.5*K

```
(1,12)      -W2*ZETA/W3
(4,12)      .5*ZETA/W3
(6,12)      ZETA/2.
(8,12)      ZETA/4.+1.5*K
(10,12)     .5*ZETA/W6
(12,12)     10.*DQ-15.*B-ZETA/4.+.5*K
(2,13)      -W2*ZETA/W3
(3,13)      -ZETA/W3
(7,13)      ZETA/W6
(9,13)      -ZETA/4.+1.5*K
(13,13)     10.*DQ-15.*B+ZETA/4.+.5*K
(1,14)      -ZETA/3.
(2,14)      W2*ZETA/3.
(3,14)      -ZETA/6.
(4,14)      W2*ZETA/3.
(5,14)      .5*ZETA/W3
(7,14)      -ZETA/3./W2
(8,14)      .5*ZETA/W6
(10,14)     -ZETA/6.
(11,14)     ZETA/3./W2
(12,14)     .5*ZETA/W6
(14,14)     10.*DQ-15.*B-K
(3,15)      ZETA
(4,15)      -ZETA/W2
(6,15)      W2*KSTR/W3
(7,15)      -ZETA/3./W2
(8,15)      -ZETA/W6
(10,15)     ZETA/3.
(15,15)     10.*DQ-11.*B+3.*C
(4,16)      W2*KSTR
(5,16)      ZETA/W3
(6,16)      -ZETA/W6
(11,16)     -ZETA/3./W2
(12,16)     -ZETA/W6
(14,16)     ZETA/3.
(16,16)     10.*DQ+9.*B+3.*C
(2,17)      -6.*W2*B
(5,17)      ZETA/W3-2.*KSTR/W3
(6,17)      W2*ZETA/W3
(7,17)      -W2*ZETA/3.
(9,17)      ZETA/W3
(10,17)     -ZETA/3.
(11,17)     W2*ZETA/3.
(13,17)     -ZETA/W3
(14,17)     ZETA/3.
(17,17)     10.*DQ+8.*B+6.*C
(2,18)      -3.*W2*B
(3,18)      ZETA/2.+KSTR
(4,18)      ZETA/W2
(5,18)      -ZETA/2./W3-KSTR/W3
(6,18)      -ZETA/W6
(7,18)      -ZETA/3./W2
(9,18)      ZETA/2./W3
(10,18)     -ZETA/6
(11,18)     -ZETA/3./W2
(13,18)     ZETA/2./W3
(14,18)     -ZETA/6.
(17,18)     10.*B
(18,18)     10.*DQ-B+3.*C
(2,19)      W2*KSTR
(3,19)      -3.*B+ZETA/4.-KSTR/2.
(4,19)      -ZETA/2./W2
(5,19)      -ZETA/4./W3-W3*KSTR/2.
(6,19)      -ZETA/2./W6
(7,19)      ZETA/6./W2
(10,19)     -ZETA/12.
(11,19)     ZETA/6./W2
(13,19)     ZETA/2./W3
(14,19)     ZETA/12.
(15,19)     ZETA/3.
```

```
(17,19)     -ZETA/3.
(18,19)     -ZETA/6.
(19,19)     10.*DQ+3.*C-ZETA/6.*K/2.
(3,20)      -ZETA/2./W2
(4,20)      -3.*B+KSTR
(5,20)      -ZETA/2./W6
(6,20)      -ZETA/2./W3
(7,20)      ZETA/12.
(8,20)      -ZETA/4./W3
(11,20)     -ZETA/12.
(12,20)     -ZETA/4./W3
(14,20)     -ZETA/3./W2
(15,20)     -ZETA/3./W2
(17,20)     -W2*ZETA/3.
(18,20)     -ZETA/3./W2
(19,20)     ZETA/3./W2
(20,20)     10.*DQ+3.*C-K
(2,21)      -ZETA/W2
(3,21)      3.*B-ZETA/4.*KSTR/2.
(4,21)      ZETA/2./W2
(5,21)      ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(6,21)      ZETA/2./W6
(7,21)      -ZETA/2./W2
(10,21)     ZETA/4.
(11,21)     ZETA/6./W2
(13,21)     ZETA/2./W3
(14,21)     ZETA/12.
(17,21)     2.*K
(18,21)     -K
(19,21)     -3.*B-ZETA/4.
(20,21)     ZETA/2./W2
(21,21)     10.*DQ-6.*B+3.*C-K/2.
(2,22)      -ZETA
(3,22)      ZETA/2./W2
(4,22)      3.*B-KSTR
(5,22)      ZETA/2./W6
(6,22)      ZETA/2./W3
(7,22)      -ZETA/4.
(8,22)      W3*ZETA/4.
(11,22)     -ZETA/12.
(12,22)     -ZETA/4./W3
(14,22)     -ZETA/3./W2
(16,22)     W2*K
(19,22)     ZETA/2./W2
(20,22)     -3.*B
(22,22)     10.*DQ-6.*B+3.*C+K
(1,23)      2.*ZETA/3.
(2,23)      -ZETA/3./W2
(3,23)      ZETA/12.-3.*KSTR/2.
(4,23)      ZETA/6./W2
(5,23)      -3.*W3*B+ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(6,23)      -ZETA/2./W6
(7,23)      ZETA/6./W2
(9,23)      ZETA/2./W3
(10,23)     ZETA/12.
(11,23)     ZETA/6./W2
(14,23)     -ZETA/12.
(16,23)     ZETA/3.
(17,23)     ZETA/3.
(18,23)     -ZETA/6.
(19,23)     -ZETA/6.-3.*K/2.
(20,23)     -ZETA/3./W2
(21,23)     ZETA/12.
(22,23)     ZETA/6./W2
(23,23)     10.*DQ-6.*B+3.*C-ZETA/6.*K/2.
(1,24)      2.*W2*ZETA/3.
(2,24)      -ZETA/3.
(3,24)      ZETA/6./W2
(4,24)      ZETA/6.
(5,24)      -ZETA/2./W6
```

```
(6,24)      -3.*W3*B-W3*KSTR
(7,24)      -ZETA/12.
(8,24)      -ZETA/4./W3
(10,24)     -ZETA/3./W2
(11,24)     ZETA/12.
(12,24)     -ZETA/4./W3
(16,24)     -ZETA/3./W2
(17,24)     W2*ZETA/3.
(18,24)     -ZETA/3./W2
(19,24)     -ZETA/3./W2
(20,24)     -ZETA/3.
(21,24)     ZETA/6./W2
(22,24)     ZETA/6.
(23,24)     ZETA/3./W2
(24,24)     10.*DQ-6.*B+3.*C-K
(2,25)      -W2*KSTR
(3,25)      ZETA/4.-KSTR/2.
(4,25)      ZETA/2./W2
(5,25)      -5.*W3*B+W3*ZETA/4.+KSTR/2./W3
(6,25)      -W3*ZETA/2./W2
(7,25)      ZETA/6./W2
(9,25)      ZETA/2./W3
(10,25)     ZETA/12.
(11,25)     -ZETA/2./W2
(14,25)     ZETA/4.
(17,25)     -2.*K
(18,25)     -K
(19,25)     ZETA/12.
(20,25)     ZETA/6./W2
(21,25)     3.*K/2.
(23,25)     3.*B-ZETA/4.
(24,25)     ZETA/2./W2
(25,25)     10.*DQ+4.*B+3.*C-K/2.
(3,26)      ZETA/2./W2
(4,26)      ZETA/2.
(5,26)      -W3*ZETA/2./W2
(6,26)      -5.*W3*B-KSTR/W3
(7,26)      -ZETA/12.
(8,26)      -ZETA/4./W3
(10,26)     -ZETA/3./W2
(11,26)     -ZETA/4.
(12,26)     W3*ZETA/4.
(15,26)     W2*K
(19,26)     ZETA/6./W2
(20,26)     ZETA/6.
(23,26)     ZETA/2./W2
(24,26)     3.*B
(26,26)     10.*DQ+4.*B+3.*C+K
(7,27)      6.*B-ZETA/6.-KSTR
(10,27)     W2*ZETA/3.
(11,27)     ZETA/6.+KSTR
(13,27)     -W2*ZETA/W3
(14,27)     W2*ZETA/3.
(15,27)     W2*ZETA/3.
(17,27)     -W2*ZETA/3.
(18,27)     W2*ZETA/3.
(19,27)     ZETA/3./W2
(20,27)     ZETA/6.
(21,27)     -ZETA/W2
(22,27)     -ZETA/2.
(23,27)     -ZETA/3./W2
(24,27)     ZETA/6.
(25,27)     -ZETA/3./W2
(26,27)     ZETA/6.
(27,27)     20.*DQ-12.*B+ZETA/6.+K
(8,28)      6.*B-ZETA/2.-KSTR
(10,28)     ZETA/W6
(12,28)     -ZETA/2.-KSTR
(14,28)     -ZETA/W6
(15,28)     W2*ZETA/W3
```

```
(20,28)     -ZETA/2./W3
(22,28)     W3*ZETA/2.
(24,28)     ZETA/2./W3
(26,28)     ZETA/2./W3
(28,28)     20.*DQ-12.*B+ZETA/2.+K
(9,29)      6.*B+ZETA/2.-KSTR
(11,29)     -W2*ZETA/W3
(13,29)     ZETA/2.-KSTR
(17,29)     ZETA/W3
(18,29)     -ZETA/W3
(23,29)     -ZETA/W3
(25,29)     -ZETA/W3
(29,29)     20.*DQ-12.*B-ZETA/2.+K
(7,30)      W2*ZETA/3.
(8,30)      ZETA/W6
(10,30)     6.*B+2.*KSTR
(11,30)     W2*ZETA/3.
(12,30)     -ZETA/W6
(14,30)     ZETA/3.
(15,30)     -2.*ZETA/3.
(17,30)     -ZETA/3.
(18,30)     ZETA/3.
(19,30)     -ZETA/6.
(21,30)     ZETA/2.
(23,30)     -ZETA/6.
(24,30)     W2*ZETA/3.
(25,30)     -ZETA/6.
(26,30)     W2*ZETA/3.
(27,30)     -W2*ZETA/3.
(28,30)     -ZETA/W6
(30,30)     20.*DQ-12.*B-2.*K
(7,31)      -ZETA/3./W2
(10,31)     ZETA/6.
(11,31)     ZETA/3./W2
(13,31)     ZETA/W3
(14,31)     ZETA/6.
(15,31)     -ZETA/3.
(17,31)     -ZETA/6.+KSTR
(18,31)     ZETA/6.+KSTR
(19,31)     3.*B-5.*ZETA/12.+KSTR/2.
(20,31)     5.*ZETA/6./W2
(21,31)     -3.*B-ZETA/4.-KSTR/2.
(22,31)     ZETA/2./W2
(23,31)     5.*ZETA/12.-KSTR/2.
(24,31)     5.*ZETA/6./W2
(25,31)     -ZETA/12.-3.*KSTR/2.
(26,31)     -ZETA/6./W2
(27,31)     -W2*ZETA/3.
(30,31)     ZETA/3.
(31,31)     20.*DQ-6.*B+3.*C-ZETA/6.+K
(7,32)      -ZETA/6.
(8,32)      ZETA/2./W3
(11,32)     -ZETA/6.
(12,32)     -ZETA/2./W3
(14,32)     -W2*ZETA/3.
(15,32)     ZETA/3./W2
(16,32)     -W2*KSTR
(17,32)     -ZETA/3./W2
(18,32)     ZETA/3./W2
(19,32)     5.*ZETA/6./W2
(20,32)     3.*B-KSTR
(21,32)     ZETA/2./W2
(22,32)     -3.*B+KSTR
(23,32)     5.*ZETA/6./W2
(24,32)     5.*ZETA/6.
(25,32)     -ZETA/6./W2
(26,32)     -ZETA/6.
(27,32)     -ZETA/3.
(28,32)     ZETA/W3
(31,32)     ZETA/3./W2
```

```
(32,32)     20.*DQ-6.*B+3.*C-2.*K
(3,33)      -2.*W3*B
(7,33)      -W2*ZETA/W3
(10,33)     ZETA/W3
(15,33)     -ZETA/W3
(17,33)     -ZETA/2./W3-KSTR/W3
(18,33)     ZETA/2./W3-KSTR/W3
(19,33)     3.*W3*B+ZETA/2./W3
(20,33)     -ZETA/W6
(21,33)     -W3*B-KSTR/W3
(23,33)     W3*KSTR
(25,33)     ZETA/2./W3
(26,33)     ZETA/W6
(31,33)     2.*W3*B
(33,33)     20.*DQ-2.*B+3.*C-ZETA/4.-K/2.
(4,34)      -2.*W3*B
(7,34)      -ZETA/W3
(8,34)      ZETA
(15,34)     ZETA/W6
(16,34)     W2*KSTR/W3
(17,34)     -ZETA/W6
(18,34)     ZETA/W6
(19,34)     -ZETA/W6
(20,34)     3.*W3*B
(22,34)     -W3*B+2.*KSTR/W3
(25,34)     ZETA/W6
(26,34)     ZETA/W3
(32,34)     2.*W3*B
(33,34)     +ZETA/2./W2
(34,34)     20.*DQ-2.*B+3.*C+K
(5,35)      4.*B+2.*C
(7,35)      ZETA/W6
(9,35)      ZETA
(11,35)     ZETA/2./W3
(11,35)     -ZETA/W6
(14,35)     ZETA/2./W3
(16,35)     ZETA/W3
(17,35)     -ZETA/2./W3+KSTR/W3
(18,35)     -ZETA/2./W3-KSTR/W3
(19,35)     -ZETA/4./W3-W3*KSTR/2.
(20,35)     -ZETA/2./W6
(21,35)     ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(22,35)     ZETA/2./W6
(23,35)     -3.*W3*B+ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(24,35)     -ZETA/2./W6
(25,35)     -W3*B+W3*ZETA/4.+KSTR/2./W3
(26,35)     -W3*ZETA/2./W2
(35,35)     20.*DQ+6.*B+5.*C+ZETA/2.+K
(6,36)      4.*B+2.*C
(7,36)      -ZETA/2./W3
(8,36)      -ZETA/2.
(10,36)     -W2*ZETA/W3
(11,36)     -ZETA/2./W3
(12,36)     ZETA/2.
(15,36)     W2*KSTR/W3
(16,36)     -ZETA/W6
(17,36)     -ZETA/W6
(18,36)     -ZETA/W6
(19,36)     -ZETA/2./W6
(20,36)     -ZETA/2./W3
(21,36)     ZETA/2./W6
(22,36)     ZETA/2./W3
(23,36)     -ZETA/2./W6
(24,36)     -3.*W3*B-W3*KSTR
(25,36)     -W3*ZETA/2./W2
(26,36)     -W3*B-KSTR/W3
(35,36)     -ZETA/W2
(36,36)     20.*DQ+6.*B+5.*C-2.*K
(5,37)      2.*B
(11,37)     W2*ZETA/W3
```

```
(14,37)      -ZETA/W3
(16,37)      ZETA/W3
(17,37)      -ZETA/2./W3-KSTR/W3
(18,37)      -ZETA/2./W3 +KSTR/W3
(19,37)      -W3*KSTR
(21,37)      -ZETA/2./W3
(22,37)      -ZETA/W6
(23,37)      -3.*W3*B-ZETA/2./W3
(24,37)      ZETA/W6
(25,37)      W3*B+KSTR/W3
(33,37)      -ZETA/4.+3.*K/2.
(34,37)      -ZETA/2./W2
(35,37)      10.*B
(37,37)      20.*DQ-2.*B+3.*C-ZETA/4.-K/2.
(6,38)       2.*B
(11,38)      ZETA/W3
(12,38)      -ZETA
(15,38)      -W2*KSTR/W3
(16,38)      -ZETA/W6
(17,38)      -ZETA/W6
(18,38)      -ZETA/W6
(21,38)      -ZETA/W6
(22,38)      -ZETA/W3
(23,38)      ZETA/W6
(24,38)      -3.*W3*B
(26,38)      W3*B-2.*KSTR/W3
(33,38)      -ZETA/2./W2
(34,38)      -ZETA/2.
(36,38)      10.*B
(37,38)      ZETA/2./W2
(38,38)      20.*DQ-2.*B+3.*C+K
(17,39)      2.*W3*B+W3*C
(18,39)      2.*W3*B
(27,39)      -W2*ZETA/W3
(29,39)      ZETA
(30,39)      -ZETA/W3
(31,39)      -ZETA/2./W3+W3*KSTR
(32,39)      -ZETA/W6
(33,39)      -ZETA/2.-KSTR
(34,39)      -ZETA/W2
(35,39)      ZETA/2.-KSTR
(36,39)      ZETA/W2
(37,39)      -ZETA/2.-KSTR
(38,39)      -ZETA/W2
(39,39)      30.*DQ-8.*B+4.*C
```

Tabelle 38: Matrix $E_{3/2}$

Nur die Matrixelemente H'_{ij} mit ungeradem Index j sind aufgelistet; die anderen Elemente sind

$$H'_{i+1,j+1} = H'_{ij}$$

$$H'_{i,j+1} = - H'_{i+1,j}$$

für i, j ungerade

(i,j)	$H'_{ij} = H'_{ji}$
(1,1)	-15.*B
(3,3)	-6.*B+3.*C
(5,5)	-6.*B+3.*C
(1,7)	ZETA
(3,7)	-(1./W6)*ZETA-W6*K
(4,7)	-(1./W3)*ZETA
(5,7)	-(.5/W3)*ZETA-W3*K
(6,7)	(W2/W3)*ZETA
(7,7)	5.*C
(5,9)	-ZETA/W2
(7,9)	ZETA/W6
(8,9)	-ZETA/W3
(9,9)	10.*DQ-3.*B+ZETA/12.+K/2.
(1,11)	2.*KSTR
(5,11)	.5*W3*ZETA
(7,11)	.5*ZETA
(9,11)	(.5/W6)*ZETA
(11,11)	10.*DQ-3.*B-K
(1,13)	(W2/W3)*ZETA
(3,13)	(2./3.)*ZETA
(4,13)	-(W2/3.)*ZETA
(5,13)	-(1./3./W2)*ZETA
(6,13)	-ZETA/3.
(7,13)	-ZETA/W6
(9,13)	ZETA/12.-1.5*K
(10,13)	ZETA*W2/3.
(11,13)	-ZETA*.5/W6
(13,13)	10.*DQ-15.*B+ZETA/12.+K/2.
(1,15)	-ZETA
(3,15)	W2*ZETA/W3
(5,15)	-ZETA*.5/W3
(7,15)	ZETA/2.
(9,15)	-.5*ZETA/W6
(11,15)	-ZETA/2.
(13,15)	.5*ZETA/W6
(15,15)	10.*DQ-15.*B-K
(3,17)	-6.*W2*B
(7,17)	-ZETA/W3-2.*KSTR/W3
(8,17)	W2*ZETA/W3
(9,17)	-W2*ZETA/3.
(10,17)	ZETA/3.

```
(11,17)     -ZETA/W3
(13,17)     W2*ZETA/3.
(14,17)     ZETA/3.
(15,17)     ZETA/W3
(17,17)     10.*DQ+8.*B+6.*C
(3,19)      -3.*W2*B
(5,19)      -ZETA/2.+KSTR
(6,19)      -ZETA/W2
(7,19)      .5*ZETA/W3-KSTR/W3
(8,19)      -ZETA/W6
(9,19)      -ZETA/3./W2
(10,19)     ZETA/6.
(11,19)     -.5*ZETA/W3
(13,19)     -ZETA/3./W2
(14,19)     -ZETA/6.
(15,19)     -.5*ZETA/W3
(17,19)     10.*B
(19,19)     10.*DQ-8.+3.*C
(3,21)      W2*KSTR
(5,21)      -3.*B-ZETA/4.-KSTR/2.
(7,21)      .25*ZETA/W3-W3*KSTR/2.
(8,21)      ZETA/W6
(9,21)      ZETA/6./W2
(11,21)     -.25*ZETA/W3
(13,21)     ZETA/6./W2
(14,21)     -ZETA/6.
(15,21)     ZETA/4./W3
(17,21)     ZETA/3.
(18,21)     -W2*ZETA/3.
(19,21)     ZETA/6.
(20,21)     -ZETA/3./W2
(21,21)     10.*DQ+3.*C+ZETA/6.+K/2.
(3,23)      ZETA/W2
(4,23)      -ZETA
(5,23)      3.*B+ZETA/4.+KSTR/2.
(7,23)      -ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(8,23)      -ZETA/W6
(9,23)      -.5*ZETA/W2
(11,23)     W3*ZETA/4.
(13,23)     ZETA/6./W2
(14,23)     -ZETA/6.
(15,23)     ZETA/4./W3
(17,23)     2.*K
(19,23)     -K
(21,23)     -3.*B+ZETA/4.
(23,23)     10.*DQ-6.*B+3.*C-K/2.
(1,25)      2.*ZETA/W3
(3,25)      ZETA/3./W2
(4,25)      ZETA/3.
(5,25)      -ZETA/12.-3.*KSTR/2.
(6,25)      ZETA/3./W2
(7,25)      -3.*W3*B-ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(9,25)      ZETA/6./W2
(10,25)     ZETA/6.
(11,25)     ZETA/4./W3
(13,25)     ZETA/6./W2
(15,25)     -ZETA/4./W3
(17,25)     -ZETA/3.
(18,25)     -W2*ZETA/3.
(19,25)     ZETA/6.
(20,25)     ZETA/3./W2
(21,25)     ZETA/6.-3.*K/2.
(22,25)     -W2*ZETA/3.
(23,25)     -ZETA/12.
(24,25)     ZETA/3./W2
(25,25)     10.*DQ-6.*B+3.*C+ZETA/6.+K/2.
(3,27)      -W2*KSTR
(5,27)      -ZETA/4.-KSTR/2.
(6,27)      ZETA/W2
(7,27)      -5.*W3*B-W3*ZETA/4.+KSTR/2./W3
```

```
(9,27)      ZETA/6./W2
(10,27)     ZETA/6.
(11,27)     ZETA/4./W3
(13,27)     -ZETA/2./W2
(15,27)     W3*ZETA/4.
(17,27)     -2.*K
(19,27)     -K
(21,27)     -ZETA/12.
(23,27)     3.*K/2.
(22,27)     W2*ZETA/6.
(25,27)     3.*B+ZETA/4.
(27,27)     10.*DQ+4.*B+3.*C-K/2.
(9,29)      6.*B+ZETA/6.-KSTR
(11,29)     ZETA/W6
(13,29)     -ZETA/6.+KSTR
(14,29)     2.*W2*ZETA/3.
(15,29)     ZETA/W6
(17,29)     -W2*ZETA/3.
(18,29)     -ZETA/3.
(19,29)     W2*ZETA/3.
(20,29)     ZETA/3.
(21,29)     ZETA/3./W2
(23,29)     -ZETA/W2
(25,29)     -ZETA/3./W2
(26,29)     ZETA/3.
(27,29)     -ZETA/3./W2
(28,29)     ZETA/3.
(29,29)     20.*DQ-12.*B-ZETA/6.+K
(9,31)      ZETA/W6
(11,31)     6.*B+2.*KSTR
(13,31)     ZETA/W6
(15,31)     ZETA
(17,31)     -ZETA/W3
(19,31)     ZETA/W3
(21,31)     -ZETA/2./W3
(23,31)     W3*ZETA/2.
(25,31)     -ZETA/2./W3
(27,31)     -ZETA/2./W3
(29,31)     -ZETA/W6
(31,31)     20.*DQ-12.*B-2.*K
(9,33)      -ZETA/3./W2
(11,33)     ZETA/2./W3
(13,33)     ZETA/3./W2
(14,33)     -ZETA/3.
(15,33)     ZETA/2./W3
(17,33)     ZETA/6.+KSTR
(18,33)     -ZETA/3./W2
(19,33)     -ZETA/6.+KSTR
(20,33)     ZETA/3./W2
(21,33)     3.*B+5.*ZETA/12.+KSTR/2.
(23,33)     -3.*B+ZETA/4.-KSTR/2.
(25,33)     -5.*ZETA/12.-KSTR/2.
(26,33)     -5.*ZETA/3./W2
(27,33)     ZETA/12.-3.*KSTR/2.
(28,33)     ZETA/3./W2
(29,33)     -W2*ZETA/3.
(31,33)     ZETA/W3
(33,33)     20.*DQ-6.*B+3.*C+ZETA/6.+K
(5,35)      -2.*W3*B
(9,35)      -W2*ZETA/W3
(11,35)     ZETA
(17,35)     ZETA/2./W3-KSTR/W3
(18,35)     -ZETA/W6
(19,35)     -ZETA/2./W3-KSTR/W3
(20,35)     ZETA/W6
(21,35)     3.*W3*B-ZETA/2./W3
(23,35)     -W3*B-KSTR/W3
(25,35)     W3*KSTR
(27,35)     -ZETA/2./W3
(28,35)     -W2*ZETA/W3
```

```
(33,35)     2.*W3*B
(35,35)     20.*DQ-2.*B+3.*C+ZETA/4.-K/2.
(7,37)      4.*B+2.*C
(9,37)      ZETA/W6
(10,37)     ZETA/W3
(11,37)     ZETA/2.
(13,37)     -ZETA/W6
(15,37)     ZETA/2.
(17,37)     ZETA/2./W3+KSTR/W3
(18,37)     ZETA/W6
(19,37)     ZETA/2./W3-KSTR/W3
(20,37)     ZETA/W6
(21,37)     ZETA/4./W3-W3*KSTR/2.
(22,37)     -ZETA/W6
(23,37)     -ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(24,37)     ZETA/W6
(25,37)     -3.*W3*B-ZETA/4./W3+W3*KSTR/2.
(27,37)     -W3*B-W3*ZETA/4.+KSTR/2./W3
(37,37)     20.*DQ+6.*B+5.*C-ZETA/2.+K
(7,39)      2.*B
(13,39)     W2*ZETA/W3
(15,39)     -ZETA
(17,39)     ZETA/2./W3-KSTR/W3
(18,39)     ZETA/W6
(19,39)     ZETA/2./W3+KSTR/W3
(20,39)     ZETA/W6
(21,39)     -W3*KSTR
(23,39)     ZETA/2./W3
(24,39)     -W2*ZETA/W3
(25,39)     -3.*W3*B+ZETA/2./W3
(27,39)     W3*B+KSTR/W3
(35,39)     ZETA/4.+3.*K/2.
(36,39)     -ZETA/W2
(37,39)     10.*B
(39,39)     20.*DQ-2.*B+3.*C+ZETA/4.-K/2.

(17,41)     2.*W3*B+W3*C
(19,41)     2.*W3*B
(29,41)     -W2*ZETA/W3
(30,41)     ZETA/W3
(31,41)     -ZETA
(33,41)     ZETA/2./W3+W3*KSTR
(34,41)     ZETA/W6
(35,41)     ZETA/2.-KSTR
(36,41)     ZETA/W2
(37,41)     -ZETA/2.-KSTR
(38,41)     ZETA/W2
(39,41)     ZETA/2.-KSTR
(40,41)     -ZETA/W2
(41,41)     30.*DQ-8.*B+4.*C
```

Tabelle 39: Reihenfolge, in der die ungestörten Zustände in den Matrizen auftreten

Spalten und Zeilen der Matrix		Zustände (Bezeichnung nach den Darstellungen der Gruppe O_h)	
$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	Konfiguration	Term
1	1,2	t_{2g}^3	$^4A_{2g}$
2	3,4		^2E_g
3,4	5,6		$^2T_{1g}$
5,6	7,8		$^2T_{2g}$
7 - 10	9 - 12	$t_{2g}^2 e_g$	$^4T_{1g}$
11 - 14	13 - 16		$^4T_{2g}$
15			$^2A_{1g}$
16			$^2A_{2g}$
17,18	17 - 20		^2E_g (2 Terme)
19 - 22	21 - 24		$^2T_{1g}$ (2 Terme)
23 - 26	25 - 28		$^2T_{2g}$ (2 Terme)
27 - 30	29 - 32	$t_{2g} e_g^2$	$^4T_{1g}$
31 - 34	33 - 36		$^2T_{1g}$ (2 Terme)
35 - 38	37 - 40		$^2T_{2g}$ (2 Terme)
39	41,42	e_g^3	^2E_g

Anhang 2: Untersuchung der Kristalle mit dem Polarisationsmikroskop

1. Allgemeines

Das Licht besitzt im Kristall eine andere Geschwindigkeit v als im Vakuum. Diese Änderung wird durch den Brechungsindex n beschrieben:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

Die Vakuumgeschwindigkeit ist c, und die Wellenlänge ist λ_0 im Vakuum und λ im Kristall. Die Frequenz ändert sich nicht.

Die Kristalle lassen sich in drei optische Kristallklassen einteilen[68]:

1) Optisch isotrop sind kubische Kristalle; es gibt nur einen Brechungsindex unabhängig von der Polarisationsrichtung des Lichts.
2) Optisch einachsige Kristalle besitzen genau eine ausgezeichnete kristallographische Richtung und zwei dazu senkrechte, einander gleichwertige Symmetrieachsen. Sie gehören der tetragonalen, trigonalen oder hexagonalen Kristallklasse an. Der Brechungsindex hängt von der Richtung der Polarisation relativ zur ausgezeichneten Achse, der sogenannten optischen Achse ab.
3) Optisch zweiachsige Kristalle gehören der orthorhombischen, triklinen oder monoklinen Kristallklasse an. Der Brechungsindex hängt von der Richtung der Polarisation relativ zu zwei optischen Achsen ab, die jedoch im allgemeinen nicht

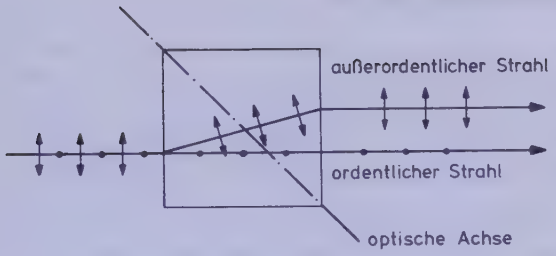

Abb. 39: Doppelbrechung. Der Hauptschnitt, in dem die optische Achse und die Strahlen liegen, ist die Papierebene. Die Polarisationsrichtungen sind durch Pfeile und Punkte angedeutet.

mit den kristallographischen Achsen übereinstimmen.

Unpolarisiertes Licht, welches in einer anderen Richtung als der optischen Achse in einen optisch einachsigen Kristall eindringt, wird in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen aufgespalten (Abb. 39). Einer der Strahlen verhält sich wie in einem isotropen Medium mit dem Brechungsindex n_O, er wird ordentlicher Strahl genannt. Seine Polarisationsrichtung steht senkrecht zur optischen Achse. Der andere, der außerordentliche Strahl, liegt in einer Ebene, die vom ordentlichen Strahl und der optischen Achse aufgespannt wird, dem sogenannten Hauptschnitt, und ist parallel zu dieser Ebene polarisiert. Sein Brechungsindex n'_E hängt von der Polarisation relativ zur optischen Achse ab; er liegt zwischen n_O und einem Wert n_E, den beiden Hauptbrechungsindizes.

Optisch zweiachsige Kristalle werden in dieser Arbeit nicht studiert, daher entfällt die Betrachtung ihrer Eigenschaften.

2. Das Polarisationsmikroskop

Ein Polarisationsmikroskop dient zur Untersuchung der optischen Anisotropie von Kristallen. Die Kristallproben auf einem drehbaren Objekttisch werden von polarisiertem Licht durchstrahlt, und die Änderung des Polarisationszustands wird mit einem Polarisator, hier Analysator genannt, untersucht (Abb. 40). Die Polarisationsrichtungen der eingebauten

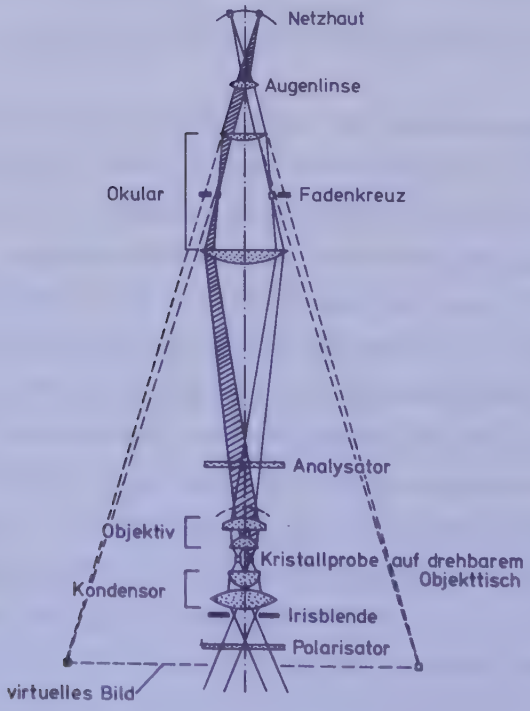

Abb. 40: Orthoskop[69]

Polarisatoren stehen senkrecht aufeinander ("gekreuzt") und parallel zum Fadenkreuz im Okular. Optisch isotrope Kristalle erscheinen im Polarisationsmikroskop unabhängig von ihrer Ausrichtung immer dunkel, denn im Gegensatz zu optisch ein- und zweiachsigen Kristallen ändern optisch isotrope Kristalle die Polarisation des einfallenden Lichts nicht, das daher vom Analysator absorbiert wird.

Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, ein Polarisationsmikroskop zu benutzen, als Orthoskop und als Konoskop. Im Orthoskop (Abb. 40) ist der Strahlengang der gleiche wie beim gewöhnlichen Mikroskop: Das vom Objekt transmittierte Licht wird vom Objektiv gesammelt und läuft, bevor es ein reelles Bild des Objekts bilden kann, durch ein Okular. Die Augenlinse fokussiert es auf die Netzhaut, und der Beobachter sieht ein umgekehrtes vergrößertes virtuelles Bild des Objekts.

Abb. 41 zeigt ein Konoskop, das sich durch die Amici-Bertrand-Linse vom Orthoskop unterscheidet. Hier betrachtet man nicht das Objekt, sondern das Bild auf der in Abb. 41 eingezeichneten sphärischen Brennfläche oberhalb des Objektivs.

Die Verwendung des Orthoskops und des Konoskops zur Untersuchung von Kristallen wird im folgenden ausführlicher beschrieben.

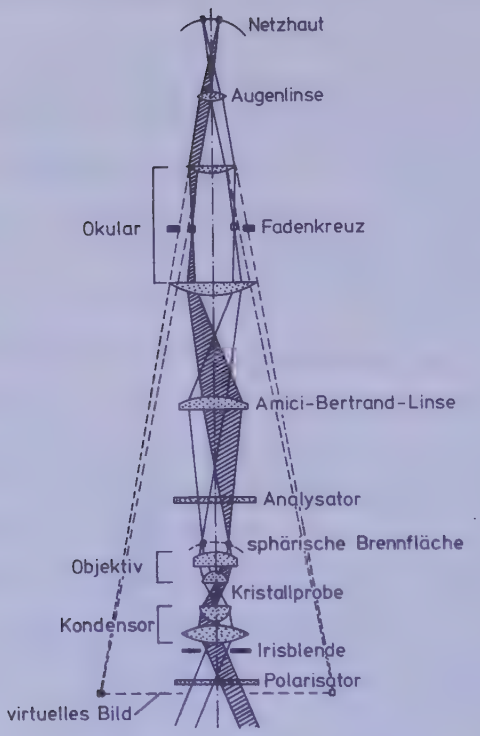

Abb. 41: Konoskop[69]

3. Untersuchung von optisch einachsigen Kristallen mit dem Orthoskop

Der Gebrauch des Orthoskops werde an folgendem Beispiel erläutert: Ein linear polarisiertes, paralleles Lichtbündel fällt auf eine planparallele, optisch einachsige Kristallplatte (Abb. 42). Wenn das einfallende Licht parallel oder senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert ist, wird die

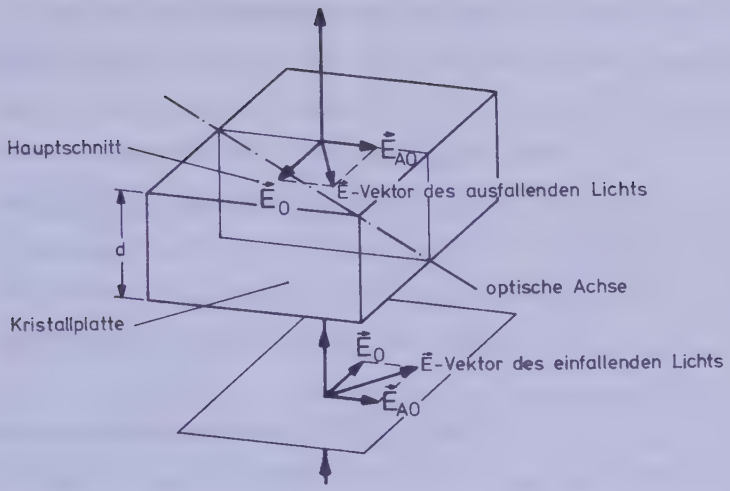

Abb. 42: Änderung der Polarisationsrichtung des Lichts beim Durchgang durch eine optisch einachsige Kristallplatte am Beispiel einer Phasendifferenz $\delta = \pi$ zwischen außerordentlichem und ordentlichem Strahl. $\vec{E}_O$ und $\vec{E}_{AO}$ sind die elektrischen Vektoren des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls, in die der elektrische Vektor des einfallenden Lichts vektoriell zerlegt wird.

Polarisation durch den Kristall nicht geändert. Bei gekreuzten Polarisatoren ist daher Dunkelheit zu erwarten. Diese Polarisatorstellungen relativ zum Kristall werden Auslöschungsrichtungen des Kristalls genannt. Sie können durch Drehen der Kristallprobe auf dem Objekttisch bestimmt werden. Für andere Polarisationsrichtungen wird der elektrische Vektor des Lichts zweckmäßigerweise in zwei Komponenten zerlegt, parallel und senkrecht zum Hauptschnitt. Sie entsprechen dem außerordentlichen und ordentlichen Strahl. Beide Komponenten

des Lichts haben unterschiedliche Geschwindigkeiten im Kristall und daher beim Austritt aus der Platte eine Phasendifferenz δ[69]:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda_0} (n'_E - n_O)$$

Der elektrische Lichtvektor wird wieder aus seinen Komponenten zusammengesetzt, und seine Polarisation ist gegenüber dem einfallenden Licht geändert. Nur für $\delta = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \ldots$ ist sie gleich der ursprünglichen; das Licht wird vom Analysator vollständig absorbiert. Für $\delta = \pm\pi, \pm 3\pi, \pm 5\pi, \ldots$ erhält man wieder linear polarisiertes Licht, aber mit einer anderen Polarisationsrichtung, und der Analysator absorbiert nur einen Teil des Lichts. Für $\delta = \pm\pi/2, \pm 3\pi/2, \pm 5\pi/2, \ldots$ verläßt elliptisch polarisiertes Licht den Kristall; hinter dem Analysator ist wiederum Helligkeit zu beobachten. Wenn man den Kristall mit weißem Licht beleuchtet, tritt eine Vielzahl von Phasendifferenzen auf: Unabhängig von der Dicke des Kristalls wird Helligkeit beobachtet, wenn das einfallende Licht weder parallel noch senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert ist.

4. Untersuchung von optisch einachsigen Kristallen mit dem Konoskop

Die konoskopische Betrachtung der Kristallprobe empfiehlt sich, wenn die optische Achse des Kristalls ungefähr mit der optischen Achse des Mikroskops übereinstimmt. Hier fällt linear polarisiertes Licht mit unterschiedlichen Neigungs-

winkeln α_i auf den Kristall. Abb. 43 stellt der Übersichtlichkeit halber ein herausgegriffenes Strahlenbündel mit einem bestimmten Neigungswinkel dar. Für jeden Winkel haben die ordentliche und außerordentliche Komponente des Lichts eine andere Phasendifferenz; und da jedem Winkel α_i ein Punkt auf der sphärischen Brennfläche entspricht, ist das Licht an jedem Punkt dieser Fläche anders polarisiert. Die unterschiedlichen Polarisationen führen hinter dem Analysator zu der Hell-Dunkel-Verteilung, die im Konoskop beobachtet wird.

Liegt die optische Achse exakt parallel zur Mikroskopachse, so sieht man eine Figur wie in Abb. 44. Die Balken des schwarzen Kreuzes liegen parallel zur Polarisationsrichtung von

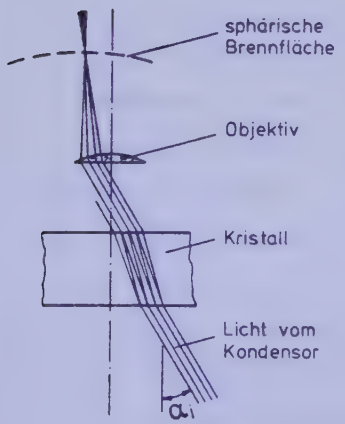

Abb. 43: Durchgang von Licht durch eine Kristallprobe im Konoskop, gezeigt für einen speziellen Winkel α_i

Abb. 44: Hell-Dunkel-Verteilung im Konoskop, die ein optisch einachsiger Kristall bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht hervorruft

Polarisator und Analysator, da die Strahlen, die dem schwarzen Kreuz entsprechen, senkrecht oder parallel zum Hauptschnitt polarisiert sind. Sie erfahren keine Doppelbrechung und verlassen den Kristall mit der ursprünglichen Polarisationsrichtung. Vom Analysator werden sie daher ausgelöscht. Schließt die optische Achse des Kristalls einen Winkel mit der Mikroskopachse ein, so liegt das Zentrum des schwarzen Kreuzes, dem der Strahl in Richtung der optischen Kristallachse entspricht, nicht im Schnittpunkt des Fadenkreuzes. Mit dem Konoskop kann der Kristall auf diese Weise für die Aufnahme polarisierter Spektren ausgerichtet werden.

Literaturverzeichnis

(1) R. Wernicke und H.-H. Schmidtke, J. Chem. Phys. 72, 1938 (1980)

(2) R. Wernicke, Dissertation, Düsseldorf (1976)

(3) A. M. Black und C. D. Flint, J. Chem. Soc. Farad. II 73, 877 (1977)

(4) J. LoMenzo et al, Mol. Phys. 40, 1401 (1980)

(5) M. Debeau und H. Poulet, Spectrochim. Acta 25A, 1553 (1969)

(6) G. L. Bottger und A. E. Salwin, Spectrochim. Acta 28A, 925 (1972)

(7) Y. M. Bosworth und R. J. H. Clark, J. Chem. Soc. Dalton, 1749 (1974)

(8) L. A. Woodward und M. J. Ware, Spectrochim. Acta 20, 711 (1964)

(9) H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1967

(10) H.-H. Schmidtke, Z. Naturforschg. 18a, 276 (1963)

(11) S. Sugano et al, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Academic Press, New York, 1970

(12) S. Sugano und M. Peter, Phys. Rev. 122, 381 (1961)

(13) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966

(14) R. Zurmühl, Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Springer, Berlin, 1964

(15) J. S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, 1971

(16) D. S. McClure, Solid State Phys. 9, 399 (1959)

(17) K. Kitahama et al, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 324 (1979)

(18) Y. Kume et al, J. Magn. Res. 33, 331 (1979)

(19) T. Matsuo et al, Chem. Phys. Lett. 82, 577 (1981)

(20) R. Ikeda et al, J. Magn. Res. 24, 9 (1976)

(21) R. L. Davidovich und T. A. Kaidalova, Russ. J. Inorg. Chem. 16, 1354 (1971)

(22) O. Knop et al, Can. J. Chem. 58, 867 (1980)

(23) G. R. Clark und D. R. Russell, Acta Cryst. B34, 894 (1978)

(24) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1970

(25) R. D. Waldron, J. Chem. Phys. 21, 734 (1953)

(26) S. A. Pollack, J. Chem. Phys. 38, 98 (1963)

(27) C. D. Flint, Coord. Chem. Rev. 14, 47 (1974)

(28) R. Loudon, Proc. Phys. Soc. 84, 379 (1964)

(29) G. P. O'Leary und R. G. Wheeler, Phys. Rev. B1, 4409 (1970)

(30) D. Durocher und P. B. Dorain, J. Chem. Phys. 61, 1361 (1974)

(31) R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1291 (1956)

(32) G. W. Watt und R. J. Thompson, Inorg. Syntheses VII, 189 (1963)

(33) C. L. Rulfs und R. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 77, 4505 (1955)

(34) W. Preetz und H. L. Pfeifer, Z. Anal. Chem. 247, 37 (1969)

(35) R. H. Schmitt et al, J. Am. Chem. Soc. 82, 5292 (1960)

(36) R. W. G. Wyckoff, Amer. J. Sci. 216, 349 (1928)

(37) K. T. Wilke, Methoden der Kristallzüchtung, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963

(38) A. Smakula, Einkristalle, Springer, Berlin, 1962

(39) W. Theilacker, Z. Naturforschg. 3b, 233 (1948)

(40) C. Hebecker et al, Naturwissenschaften 53, 154 (1966)

(41) J. Hauck und K. Rössler, Acta Cryst. B33, 2124 (1977)

(42) B. Aminoff, Z. Krist. 94, 246 (1936)

(43) J. D. McCullough, Z. Krist. 94, 143 (1936)

(44) D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Am. Chem. Soc. 73, 4492 (1951)

(45) G. Markstein und H. Nowotny, Z. Krist. 100, 265 (1939)

(46) J. A. A. Ketelaar et al, Rec. Trav. Chim. 56, 907 (1937)

(47) G. H. Harrison, Wavelength Tables, The M. I. T. Press, Cambridge (USA), 1969

(48) T. Schönherr et al, Z. Naturforschg. 38a, 736 (1983)

(49) J. Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford, 1967

(50) G. Eyring, Dissertation, Düsseldorf (1980)

(51) H. A. Carter et al, Can. J. Chem. 48, 2853 (1970)

(52) C. K. Jørgensen und K. Schwochau, Z. Naturforschg. 20a, 65 (1965)

(53) R. Wernicke, G. Eyring und H.-H. Schmidtke, Chem. Phys. Lett. 58, 267 (1978)

(54) J. B. Perison und W. B. White, Spectrochim. Acta 33A, 487 (1977)

(55) J. T. Edsall und H. Scheinberg, J. Chem. Phys. 8, 520 (1940)

(56) B. A. Kozikowski und T. A. Keiderling, Mol. Phys. 40, 477 (1980)

(57) P. B. Dorain, H. H. Patterson und P. C. Jordan, J. Chem. Phys. 49, 3845 (1968)

(58) H. H. Patterson und P. B. Dorain, J. Chem. Phys. 52, 849 (1970)

(59) T. A. Keiderling et al, Chem. Phys. 11, 343 (1975)

(60) P. B. Dorain und R. G. Wheeler, J. Chem. Phys. 45, 1172 (1966)

(61) B. A. Kozikowski und T. A. Keiderling, Chem. Phys. 53, 323 (1980)

(62) C. D. Flint und A. G. Paulusz, Mol. Phys. 41, 907 (1980)

(63) C. D. Flint und A. G. Paulusz, Mol. Phys. 43, 321 (1981)

(64) C. D. Flint und A. G. Paulusz, Chem. Phys. Lett. 62, 259 (1979)

(65) H. J. Schenk und K. Schwochau, Z. Naturforschg. 28a, 89 (1973)

(66) J. LoMenzo et al, J. Mol. Spectrosc. 66, 150 (1977)

(67) A. M. Black und C. D. Flint, J. Mol. Spectrosc. 70, 481 (1978)

(68) M. Born, Optik, Springer, Berlin, 1932

(69) E. E. Wahlstrom, Optical Crystallography, John Wiley & Sons, Toronto, 1979

Lebenslauf

Name:	Wilhelm Norbert Schoenen
Geburtsdatum:	5. Juli 1952
Geburtsort:	Essen
Eltern:	Dipl.-Ing. Hermann Werner Schoenen und Maria Helena Schoenen, geb. von der Haar

Bildungsgang:

1959 bis 1963	Besuch der Volksschule in Essen
1963 bis 1971	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums Essen
Mai 1971	Abitur
Oktober 1971	Beginn des Volkswirtschafts-Studiums an der Philipps-Universität Marburg
April 1972	Studienfachwechsel, Beginn des Physik-Studiums
Oktober 1972	Hochschulwechsel zur Ruhr-Universität Bochum
April 1979	Diplom
Juni bis November 1979	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf
Seit Dezember 1979	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf